



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Óxido de grafeno modificado con
tratamiento de láser pulsado en
nanosegundos para aplicaciones en
dispositivos de PDMS para microfluídica.**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Eléctrico Electrónico

P R E S E N T A

Minseong Seo

DIRECTOR(A) DE TESIS

Dra. Laura Adriana Oropeza Ramos



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimiento

A mis padres por apoyarme con todo su corazón.

A mi hermano.

A mi directora de tesis, Dra. Laura Adriana Oropeza Ramos, por la oportunidad de poder trabajar en este tema.

Deseo externar el agradecimiento al proyecto PAPIIT IN103621 por el financiamiento de mi tesis, así como al proyecto PAPIIT IT100922 por su apoyo secundario.

Al laboratorio de BioMEMS de IINGEN por los apoyos técnicos y el acceso de los materiales para la fabricación de los dispositivos microfluídicos.

Así mismo agradecer por la supervisión técnica y el acceso a los equipos de UV-Vis, FTIR-ATR y Espectrofluorómetro a la Dra Selene R. Islas Sánchez y al LUCE UNAM.

Al laboratorio de fotofísica y películas delgadas del ICAT-UNAM por el acceso a los equipos láser para la irradiación del óxido de grafeno, al Dr. (Samuel Tehuacanero Cuapa) del Laboratorio Central de Microscopia del IF UNAM por las mediciones de microscopia TEM y al Dr. Daniel Bahena Uribe del LANE Cinvestav por las imágenes obtenidas por microscopia AFM.

Finalmente, agradezco el apoyo durante el desarrollo experimental de esta tesis a la Dra. Ma. Beatriz de la Mora Mojica (Inv. por México Conahcyt) y al C.D Jean Yves Tovar Sánchez del ICAT UNAM.

Índice

Resumen.....	1
Capítulo 1. Introducción.....	4
1.1. Hipótesis.....	10
1.2. Objetivo General.....	10
1.3. Objetivos particulares.....	11
Capítulo 2. Marco Teórico.....	12
2.1. Óxido de grafeno.....	12
2.2. Método de Hummers.....	15
2.2.1. Método de Hummers modificado.....	16
2.3. Tratamiento de láser para la modificación y reducción de óxido de grafeno.....	17
2.3.1. Longitud de onda de láser.....	19
2.3.2. Irradiación de coloides de GO con láseres pulsados.....	20
2.4. Microfluídica y aplicaciones de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.....	21
Capítulo 3. Técnicas de caracterización.....	22
3.1. Espectroscopia UV-Vis.....	22
3.1.1. Ley de Beer-Lambert.....	22
3.2. Espectroscopia FTIR-ATR (Fourier-Transform Infrared Attenuated Total Reflection).....	25
3.3. Dispersión Raman.....	28
3.4. Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	30
3.5. Propiedades eléctricas: Método de cuatro puntas (Método de van der Pauw).....	32
3.6. Prueba de cuatro puntas.....	34
3.7. Hidrofobicidad y ángulo de contacto.....	35
3.8. Microscopia de fuerza atómica.....	36
3.9. Microscopia electrónica de transmisión.....	37

Capítulo 4. Metodología experimental	39
4.1. Síntesis de óxido de grafeno.....	40
4.2. Irradiación mediante láser pulsado	43
4.3. Preparación de películas delgadas de óxido de grafeno.....	45
4.4. Caracterización de coloides y películas de óxido de grafeno.....	46
4.4.1. Medición de absorbancia por UV-Vis.....	47
4.4.2. Medición de absorbancia por FTIR-ATR.....	49
4.4.3. Medición de espectroscopia Raman	50
4.4.4. Medición de fotoluminiscencia.....	51
4.4.5. Medición de ángulo de contacto	51
4.4.6. Microscopia TEM.....	52
4.4.7. Microscopia AFM.....	53
4.4.8. Medición de propiedades eléctricas.....	53
Capítulo 5. Resultado y discusión	55
5.1. Coloides de óxido de grafeno	55
5.2. Análisis de espectroscopia UV-Vis.....	56
5.3. Espectroscopia FTIR-ATR.....	62
5.4. Espectroscopia Raman.....	67
5.5. Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	72
5.6. Morfología de las hojuelas de GO mediante microscopia TEM	77
5.7. Microscopia AFM para películas de GO.....	79
5.8. Ángulo de contacto.....	80
5.9. Propiedades eléctricas.....	82
Capítulo 6. Conclusión	85
Referencias	87

Resumen

La necesidad de diseñar y fabricar micromáquinas más eficientes energéticamente ha aumentado en las últimas décadas. Un método de fabricación popular consiste en la fabricación de un sistema microelectromecánico basado en materiales de carbono cuyas tecnologías para lograrlo se agrupan en el acrónimo compuesto Carbon-MEMS (C-MEMS), que permite la fabricación de conjuntos de microelectrodos de carbono. Aquí, analizamos la viabilidad del uso de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido y su potencial de uso para matrices de microfluidos en polidimetilsiloxano (PDMS). El óxido de grafeno es un material con una estructura similar al grafeno, pero con grupos funcionales que contienen oxígeno en su superficie y esto provoca que el material presente diferentes propiedades optoelectrónicas. En esta tesis se plantea que, las propiedades ópticas y eléctricas del óxido de grafeno pueden modificarse o ajustarse mediante irradiación láser pulsado. Para comprobar esta hipótesis se prepararon soluciones coloidales de óxido de grafeno (**GO**) mediante el método de Hummer modificado y las propiedades de interés de estos coloides fueron caracterizadas. Se obtuvo su concentración en peso por volumen, y se midieron propiedades ópticas como su espectro de absorción (en soluciones diluidas), y de fluorescencia. Además, se exploró su morfología por microscopía de transmisión electrónica (**TEM**) y, cuando fueron formadas películas con esos coloides, se caracterizaron por microscopía de fuerza atómica (**AFM**). La estructura química de superficie fue explorada mediante espectroscopía infrarroja de Fourier por reflexión atenuada (**FTIR-ATR**) y su estructura por espectroscopía Raman. Se midió su ángulo de contacto mediante fotografía convencional, y finalmente, las propiedades eléctricas de estos coloides al formar películas sobre sustratos de PDMS fueron caracterizadas por el método de las cuatro puntas.

Las preparaciones coloidales de GO se irradiaron con un láser pulsado en nanosegundos a 10Hz de frecuencia de repetición, a diferentes longitudes de onda de 1064, 532 y 355 nm, variando la energía incidente a: 230, 320 mJ y 500mJ (5W) y el tiempo de irradiación a: 30, 60 y 90 minutos para cada longitud de onda. Las soluciones coloidales irradiadas fueron caracterizadas por los mismos métodos usados para los coloides de GO sintetizados.

Los coloides obtenidos e irradiados mostraron la típica banda de absorción del óxido de grafeno a longitudes de onda de 230-250 nm. Mediante FTIR-ATR se observó la presencia de enlaces de O-H, C-O y C=C, bandas relacionadas con enlaces de carbono C, éstas presentaban una variación en su intensidad al ser modificadas por irradiación. La espectroscopía Raman muestra que todas las películas presentan la banda D a 1350 cm^{-1} , la banda G a 1600 cm^{-1} y la banda asociada al comportamiento 2D en materiales carbonáceos, a 2700 cm^{-1} . Notamos un cambio notable en la emisión de fotoluminiscencia a longitudes de onda de 532 y 355 nm para valores más altos de energía ($>320\text{ mJ}$) durante 90 min de irradiación. Se observó una reducción parcial del GO a r-GO para algunas condiciones.

Con los coloides con y sin irradiación se depositaron películas en el sustrato fabricado con PDMS mediante la técnica de goteo o “drop casting”. El rendimiento de GO y r-GO obtenido después de la irradiación se evaluó mediante la realización de la medición de ángulo de contacto y técnica de sonda de cuatro puntos. Esta última medida es de particular interés ya que permite la caracterización de las propiedades eléctricas de las películas. Es posible observar una modificación de los valores de corriente al variar los parámetros de irradiación.

Nuestros hallazgos sugieren que la irradiación láser nos permite obtener GO con propiedades eléctricas, de superficie y ópticas de interés con propiedades ajustables de acuerdo con los parámetros de irradiación utilizados, con potencial para ser usados plataformas de biodetección y C-MEMS y nuestras películas delgadas se pueden usar para la biodetección eléctrica u óptica

en matrices de microdispositivos de PDMS, por medio de sintonizar la longitud de onda, la fluencia y el tiempo de irradiación.

Capítulo 1. Introducción

El carbono es el cuarto elemento más abundante en la Tierra, seguido de hidrogeno, helio y oxígeno, y tiene la capacidad única de formar varios compuestos orgánicos y polímeros. Asimismo, se presenta en diversas formas llamadas alótropos como el grafito, el diamante, los nanomateriales como el carbono amorfo o el grafeno, los nanotubos de carbono y los fullerenos. Estos alótropos de carbono presentan diferentes propiedades físicas o químicas dependiendo de su estructura atómica. Por ejemplo, el diamante con una estructura sp^3 es un material muy duro en términos de mecánica de materiales, pero rara vez se usa en electrónica porque tiene una conductividad eléctrica muy baja. Por otro lado, los alótropos de carbono con estructura sp^2 , como el grafito y el grafeno, han llamado la atención en el mundo académico y en el tecnológico debido a que tienen una conductividad eléctrica muy alta. En la figura 1.1 se muestran de forma representativa las estructuras de algunas formas alotrópicas del carbono.

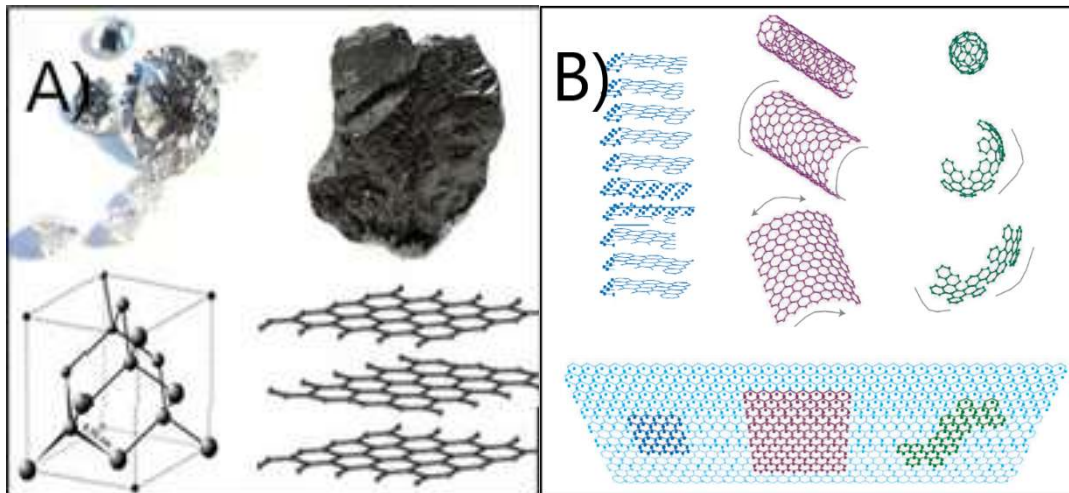


Figura 1.1: Diversas formas alótropas de carbono. (a) Diamante y carbono, presentan propiedades mecánicas muy diferentes debido a su estructura. (b) Se observa a la izquierda grafeno que al agruparse en múltiples capas en 3D forma grafito, al enrollarse forma nanotubos de carbono (figura central) y al modificarse puede formar “Buckyballs” (figura extrema derecha en verde). Cada forma alótropa presenta características físicas y fisicoquímicas diferentes. [1], [2]

Como se mencionó anteriormente, el grafeno es un alótropo de carbono con una estructura sp^2 , y este material tiene una estructura atómica que forma un hexágono. La diferencia entre el grafeno y el grafito es el grosor, en el caso del grafeno monocapa es de 0,65 nm, es decir, se le llama material bidimensional porque tiene un grosor de un átomo. Antes se suponía que los materiales bidimensionales como el grafeno eran imposibles, pero en 2004, el equipo de investigación de Andre Geim y el equipo de investigación del ruso Konstantin Novoselov lograron obtener grafeno de un solo átomo de espesor por primera vez al exfoliar mecánicamente grafito usando cinta adhesiva. Por este trabajo, Andre Geim y Novoselov recibieron el Premio Nobel de Física 2010 [3].

Después del surgimiento del grafeno como nuevo material optoelectrónico, varios científicos y tecnólogos han explorado el potencial del óxido de grafeno como sustituto del grafeno debido

a la facilidad de fabricación en comparación con el grafeno. Muchas investigaciones han demostrado que el óxido de grafeno reducido tiene una propiedad similar al grafeno, por lo que el estudio del óxido de grafeno reducido se ha incrementado en los últimos años [4], [5].

Debido a las excelentes propiedades eléctricas, baja resistencia y conductividad térmica del grafeno, está siendo estudiado para implementarlo en diversas aplicaciones. Sin embargo, el inconveniente más notable del grafeno es que la producción en masa no ha alcanzado el nivel industrial hasta el momento, y muchos investigadores han comenzado a recurrir a alternativas de grafeno.

Una alternativa es el óxido de grafeno, que se tratará en este estudio. El óxido de grafeno (GO) tiene la ventaja de poder sintetizarse en grandes cantidades en una suspensión coloidal y depositarse en forma de película en diversos sustratos o como parte de un material compuesto. Sin embargo, en el curso de la oxidación, la estructura sp^2 se rompe y se pierden propiedades físicas parecidas al grafeno. Por lo tanto, los científicos han realizado investigaciones para reducir el óxido de grafeno para que así recuperara propiedades similares al grafeno, y han descubierto varios métodos al realizar investigaciones para reducir el óxido de grafeno químicamente [6] o físicamente. En el método de reducción física, generalmente se utilizan el método de tratamiento térmico [7], el método fototérmico [8] y el método de radiación láser [9]. Si se consigue eliminar a un gran número de las especies de oxígeno del óxido de grafeno, se dice que el material es un óxido de grafeno reducido (r-GO).

Dadas las particulares propiedades del GO, así como las del r-GO, ambos materiales han tratado de utilizar en tecnología de recolección y almacenamiento de energía [10], [11], sensores [12], [13], administración de fármacos, tecnología de filtrado, detección biomédica y nanoelectrónica, por mencionar algunas. Entre las diversas aplicaciones de este tipo de materiales en esta tesis nos interesan la aplicación de óxido de grafeno irradiado con láser para

sus posibles aplicaciones en dispositivos microfluídicos.

La microfluídica es una rama de la ciencia que consiste en controlar fluidos que se encuentran restringidos geoméricamente en canales menores a 100 μm de diámetro. La manipulación precisa se debe en gran medida al estudio de las propiedades de los fluidos, así como al diseño de micro-dispositivos o “chips” especiales cuyo tamaño, geometría, superficie y número de canales depende del tipo de fluidos a manipular y de la aplicación [14]. Entre las aplicaciones comunes de la microfluídica se encuentra la detección de sustancias químicas, biológicas, de interés en medicina y para la industria alimentaria entre otros. El desarrollo mediante chips de microfluídica de laboratorios de detección en miniatura llamados “Lab on a chip” requiere la intersección de varias áreas de conocimiento en especial de la ingeniería eléctrica y la ciencia de materiales. Los polímeros han demostrado ser una excelente alternativa para el diseño de dispositivos de microfluídica, en particular aquéllos que son ópticamente transparentes. Algunos de los polímeros más comunes son: polipropileno, policarbonato, poli (metil metacrilato) PMMA, polidimetilsiloxano (PDMS), entre otros. Recientemente, el PDMS se ha vuelto relevante para investigación, desarrollo y producción a gran escala de dispositivos de microfluídica dadas sus propiedades que permiten llevar a cabo litografía (transferencia de un patrón) y su biocompatibilidad. En la figura 1.2, se muestran algunas aplicaciones de dispositivos o chips fabricados con PDMS.



Figura 1.2: Algunas aplicaciones de chips de microfluídica fabricados con PDMS [15]

Con la finalidad de integrar y/o fortalecer propiedades a los chips de PDMS se han agregado otros materiales ya sea en zonas específicas o integradas en el polímero. Sobresalen los materiales carbonáceos, desde el grafito hasta algunas formas alótropos de baja dimensionalidad como el grafeno y el óxido de grafeno que han permitido el desarrollo de chips para detección altamente sensibles. Aunque el óxido de grafeno rara vez se usa depositándolo directamente sobre un sustrato de PDMS, puede actuar como sensor si se utilizan adecuadamente sus propiedades de hidrofobicidad, eléctricas y ópticas dentro del dispositivo microfluídico.

Algunos ejemplos de uso de GO y r-GO con PDMS son: r-GO con PDMS para formar membranas que sirvan para tratamiento de heridas (apósito para heridas) [16], r-GO recubierto por PDMS como material para aplicaciones optoacústicas y para generación de ultrasonido de alta frecuencia [17], membranas de PDMS con r-GO para separación de estireno de agua residual [18], r-GO y PDMS para el desarrollo de sensores flexibles y portables [19],

sustratos con propiedades triboeléctricas para almacenamiento de energía [20], PDMS con GO y r-GO para el desarrollo de actuadores [21], entre otros. En el caso particular de las aplicaciones de microfluídica se usa con frecuencia para mejorar las propiedades de detección de chips mediante la funcionalización del GO o el r-GO, para identificar enfermedades [22]–[24], componentes de interés en suelos [25]. Así mismo, se ha usado para generar patrones de mojado de superficie para separación de líquidos [26]. Además, también se puede utilizar como sensor de tensión de capacitancia al mezclar óxido de grafeno con PDMS en lugar de depositarlo en PDMS. Estas exitosas aplicaciones muestran la viabilidad del uso de GO y r-GO para mejorar dispositivos microfluídicos.

Dadas las potenciales aplicaciones de GO y r-GO se han propuesto diferentes metodologías para reducir parcial o casi totalmente el GO como tratamientos con hidracina, térmicos, o mediante radiación. Dentro de estos últimos se encuentra la reducción mediante tratamiento con láseres, debido a la posibilidad de manipular las diferentes propiedades de superficie, ópticas y eléctricas al modificar el grado de reducción del GO.

La técnica de reducción por láser se empleó originalmente para la síntesis de la fabricación de diversos nanomateriales y nanopartículas, lo que tiene la ventaja de no producir ningún contaminante causado por las reacciones químicas. Por lo tanto, se consideró para las aplicaciones biomédicas debido a su pureza de nanomateriales. En este estudio, nos enfocamos principalmente en el tratamiento mediante láser pulsado de un coloide de GO como el método de reducción [27]. Los coloides obtenidos serán depositados sobre PDMS y se estudiarán sus propiedades de interés para analizar si es viable su uso como en dispositivos microfluídicos sobre PDMS. La discusión sobre las propiedades ópticas y eléctricas de los coloides y las películas obtenidas tendrá un particular énfasis en este trabajo. A continuación, se presenta la hipótesis, el objetivo general y los particulares de este trabajo.

1.1. Hipótesis.

Como hipótesis de este estudio, se plantea que es posible reducir el óxido de grafeno al variar los siguientes parámetros de irradiación del láser: longitud de onda, energía incidente y tiempo de irradiación, y, en consecuencia, modificar propiedades ópticas y electrónicas del GO útiles para aplicaciones en microfluídica sobre PDMS.

1.2. Objetivo General

En este trabajo se estudiarán las propiedades de óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido mediante la irradiación laser. Después de obtener las características de estos materiales, se busca integrarlos en los dispositivos microfluídicas construidos con PDMS.

Para ello, se tiene que obtener el coloide del oxido de grafeno sintetizándose químicamente mediante el método de Hummers. Después, se realiza el diseño de experimento para la irradiación de laser sobre el óxido de grafeno y, caracterizar el coloide irradiado tanto como en su estado coloidal, en forma de película delgada y depositada en un sustrato de PDMS.

1.3. Objetivos particulares

El primer paso es obtener el coloide de óxido de grafeno mediante el método de Hummers.

Después se llevan a cabo los procesos de caracterización del material. Se busca caracterizar el

nivel de reducción, efecto de fotoluminiscencia y morfología para analizar la posibilidad de poder ser aplicada en los dispositivos PDMS.

Las propiedades físicas como la hidrofobicidad y las propiedades eléctricas serán medidas sobre el sustrato de PDMS para imitar la situación en donde el óxido de grafeno irradiado es ya aplicado en el dispositivo.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno es un material que conserva la dimensionalidad del grafeno pero que contiene grupos funcionales que poseen oxígeno tales como grupos hidroxilos, éteres y epóxidos en sus dominios aromáticos. En la figura 2.1, se muestra de forma esquemática una hojuela de óxido de grafeno (GO).

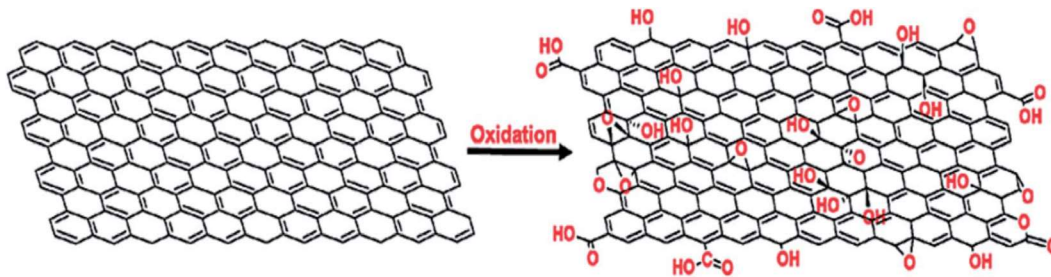


Figura 2.1: Representación esquemática del óxido de grafeno como una capa de grafeno con diferentes especies de grupos funcionales que poseen oxígeno [28].

El GO se clasifica como un compuesto semi-aromático, tiene un espesor a nivel atómico formado con la combinación de sp^2 y sp^3 . A diferencia de los compuestos aromáticos con un anillo de benceno que consiste solo en carbono, el óxido de grafeno es un compuesto semi-aromático con presencia de grupos hidroxilo (OH), epoxi (C-O-C), grupo carbonilo (C=O) o grupo carboxilo (COOH). Por lo tanto, tiene diferentes propiedades a las del grafeno [29]. Mientras que el grafeno es un material conductor con alta movilidad de electrones debido a que es un material 2D con una estructura sp^2 , en el GO las moléculas de oxígeno e hidrógeno dividen la estructura sp^2 , suprimiendo la conductividad eléctrica del material. Por lo tanto, para

mejorar la calidad de las propiedades eléctricas del óxido de grafeno muchos investigadores han adoptado un método para convertirlo en rGO provocando una reacción de reducción obteniendo un rGO con una conductividad térmica inicial de ($\sim 0.1 \text{ S m}^{-1}$) [30] a ($2.98 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$) [31].

En términos de las propiedades ópticas, el grafeno como semiconductor de banda cero muestra una notable tasa de absorción principalmente en longitudes de onda de luz visible [32]. El óxido de grafeno, en cambio, presenta un pico de absorción a una longitud de onda de 230 nm debido a la transición π - π^* en el enlace C=C y alrededor de una longitud de onda de 300 nm debido a la transición n- π^* en el enlace C=O [33], [34]. Esta propiedad óptica del óxido de grafeno cambia en proporción al nivel de oxidación del material [35].

Con respecto a la emisión fotoluminiscente del óxido de grafeno, se obtienen diferentes resultados según el estado inicial del material, el nivel de oxidación, el método de reducción, etc. En general, aparece en la longitud de onda de 400 ~ 600 nm en los espectros de fotoluminiscencia (PL), y los desplazamientos hacia el azul y hacia el rojo aparecen debido a varios factores, como el tamaño de las hojuelas y el nivel de reducción. O también se ha presentado casos en los que no se ve ningún cambio [32], [36], [37], en estos casos es probable que no se haya realizado una modificación significativa a su estructura o a la química de su superficie.

Hay diversas formas de sintetizar óxido de grafeno, los métodos de síntesis pueden dividirse en físicos y químicos. En ambos casos se plantea oxidar grafito para posteriormente exfoliar (figura 2.2). Usualmente, la síntesis final del GO se obtiene en forma coloidal en donde hojuelas se encuentran en una suspensión de agua destilada con algunos residuos de la síntesis.

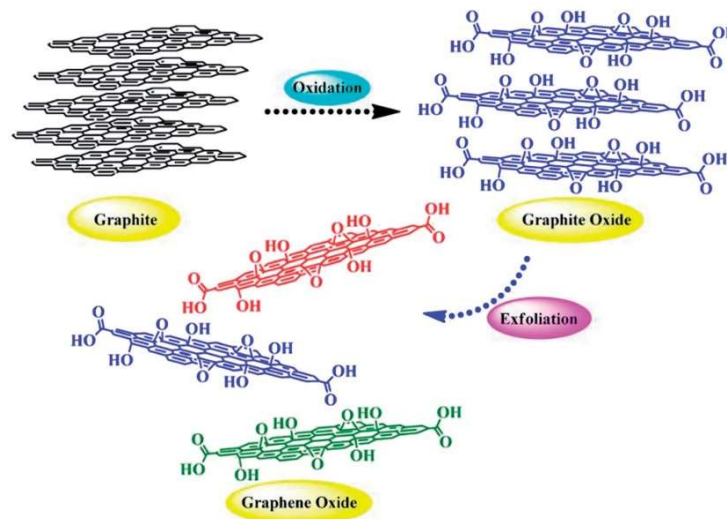


Figura 2.2: Representación esquemática de la fabricación de óxido de grafeno. [1]

Los métodos más comunes de síntesis son el método de Hummers y el método de Hummers modificado, cuyos fundamentos se presentan a continuación, de forma resumida.

Los métodos de síntesis más estudiados son los químicos y se muestran en la tabla 2.1.

Autores	Reactivos	Tiempo de reacción	Temperatura de reacción	Características
Brodie	KClO ₃ , HNO ₃	3-4 h	60 ° C	Primer método reportado
Staudenmaier	KClO ₃ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄	96 h	Temperatura ambiente	
Hummers	HNO ₃	20 h	Temperatura ambiente	Sólo utiliza ácido nítrico
David	KMnO ₄ , NaNO ₃ , H ₂ SO ₄	< 2 h	35 °C	Tiempo de reacción corto
Eigler	KMnO ₄ , NaNO ₃ , H ₂ SO ₄	16 h	10 °C	rGO de alta calidad

Peng	K_2FeO_4 , HSO_4	1 h	Temperatura ambiente	No hay residuos de Mg
Marcano	H_2SO_4 , H_3PO_4 , $KMnO_4$	12 h	50 °C	Baja toxicidad
Panwar	H_2SO_4 , H_3PO_4 , $KMnO_4$, HNO_3	3 h	50 °C	Alto rendimiento
Shen	Peróxido de benzoílo	10 minutos	110 ° C	No se encuentra en fase líquida

Tabla 2.1: Métodos químicos más comunes de síntesis de óxido de grafeno [38]

2.2. Método de Hummers

En 1859, Brodie fue el primero en discutir la existencia de la nueva estructura de carbono que más tarde se denominó óxido de grafito. En este caso, el óxido de grafito fue tratado como el caso “amorfo” de un cristal de carbono con un peso atómico diferente al calculado, cuyo proceso de oxidación altera el peso atómico para formar un cristal de carbono puro [39]. Después de un siglo, Hummer et. al. retomaron el proceso de oxidación del grafito para proponer un nuevo método de procesamiento de óxido de grafeno, que en ese momento se denominó óxido grafitico.

El método consiste en mezclar polvo de grafito con una solución de ácido sulfúrico, ácido nítrico, permanganato de potasio y nitrato de sodio, lo cual provoca la oxidación de los grafitos. Después, la agregación del peróxido de hidrogeno causa una reacción exotérmica que permite exfoliar las capas de los grafitos oxidados. Durante este proceso, se coloca el baño de hielo para que la temperatura de solución no exceda 20°C.

2.2.1. Método de Hummers modificado

El químico británico B.C. Brodie fue el primero en descubrir las propiedades del óxido de grafito en 1859. [40] Desde entonces, el óxido de grafito se ha vuelto popular entre los investigadores debido a sus propiedades únicas. La investigación sobre el óxido de grafito sigue en curso en todo el mundo debido a la limitación de datos disponibles. En 1898, L. Staundenmaier mejoró el método de Brodie al reemplazar dos tercios del ácido nítrico con ácido sulfúrico y utilizando múltiples alícuotas de clorato de potasio en la reacción. Después de 40 años, L. Staundenmaier descubrió un nuevo método más práctico y simplificado que no necesitaba repetir el proceso de oxidación cuatro veces. En 1958, los químicos Hummer y Offeman introdujeron su método, que todavía se utiliza con frecuencia hoy en día. Este método utiliza permanganato de potasio y no produce explosiones espontáneas durante el proceso de oxidación. También se produce una mayor cantidad de oxígeno que en el método de Brodie.

Existen diferentes métodos para exfoliar el óxido de grafito para obtener una sola capa de óxido de grafito. El método más común es la sonificación del óxido de grafito en un medio orgánico, que en comparación con otros métodos es más rápido. También se ha demostrado que un método mejorado de Hummer sin NaNO_3 tiene muchas ventajas, como una mayor hidrofiliidad y conductividad equivalente sin emisiones de gases tóxicos.

En este método, el experimento se sintetizó sin nitrato de sodio (NaNO_3) y sin baño de hielo, sino a temperatura ambiente. El óxido de grafito se puede exfoliar utilizando cualquier solvente orgánico para formar GO y producir diferentes dispersiones con diferentes estabilidades a largo plazo y grosor de una sola capa de GO.

2.3. Tratamiento láser para la modificación y reducción de óxido de grafeno

Entre los diferentes métodos para reducir el óxido de grafeno (GO) la irradiación láser destaca por su amigabilidad con el medio ambiente. Huang et. al. proponen el uso de la irradiación con láser pulsado en solución coloidal de GO para lograr rGO, observando que la longitud de onda UV y un pH de 9 pueden lograr una reducción en 10 minutos [41]. Desde entonces, varios grupos han estudiado la irradiación de GO en diferentes longitudes de onda y condiciones de irradiación como herramienta para reducirlo. Otras propiedades como el tamaño de la hoja de GO, la presencia de defectos o la modificación de los grupos funcionales relacionados con el entorno de la solución coloidal durante la irradiación pueden ser modificados por la irradiación. La mayoría de los documentos de investigación sobre la irradiación láser de GO se centran en el efecto de la reducción para obtener rGO, mientras que se dispone de pocos estudios sobre otros efectos de la irradiación. Aquí, estudiamos el efecto de la irradiación en solución coloidal de GO en diferentes longitudes de onda, tiempos y energías en relación con el rendimiento óptico final y la superficie química de las soluciones coloidales.

Algunos intentos por sintetizar GO mediante métodos físicos incluyen el tratamiento térmico de grafito en polvo sobre una lámina delgada de cobre [42] o la ablación láser en líquidos [43].

Entre los aspectos de mayor interés respecto al GO sobresale el hecho de que es posible modificar diferentes propiedades electrónicas y ópticas si se eliminan selectivamente las especies de oxígeno que contiene. Una vez que se realiza algún procedimiento para remover especies de oxígeno del GO a este material se le conoce como óxido de grafeno reducido o r-GO, al remover casi todas las especies de oxígeno el GO puede adquirir propiedades similares a las del grafeno. De forma adicional, el tipo de superficie de GO permite funcionalizarlo de forma sencilla de manera que es idóneo para el desarrollo de biosensores. Otro aspecto que

puede ser modificado es su hidrofobicidad. Así, con un mismo material es posible obtener distintas propiedades que pueden ser de utilidad al ser depositadas en una superficie, por ejemplo, en la superficie de un chip para llevar a cabo una función específica.

Entre los métodos que se han utilizado para remover el oxígeno del óxido de grafeno se encuentran los tratamientos térmicos, los tratamientos químicos y la irradiación con luz o láseres.

En la tabla 2.2, se mencionan algunos de los métodos más usados [44].

Método de reducción	Mecanismo	Grado de reducción	Conductividad o resistividad
Reacción química	Mezcla de ácidos GO modificado	C/O:5.28 I D/IG:1.32 ID/IG:1.36	1251 S/m 1660 S/m
Tratamiento térmico	Mezcla de GO dispersado Matriz de policarbonato	C/O: 6.59 ID/IG:1.35 C/O:6.0	5746 Ω /sq 410 S/m
Reacción fotoquímica	Lámpara UV sobre solución de GO Lámpara de Hg sobre GO y suspensión química	C-OH, C=O, O=C-O H (%): 76%, 85% y 81% (disminución) ID/IG:0.08 (capa sencilla)	$4.6 \times 10^6 \Omega$ /sq $7.1 \times 10^4 \Omega$ /sq
Reducción con láseres	Uso de láser de excímero sobre una solución de GO Diodo láser sobre una hora de GO	C/O: 40 C-C (%): 69.2	100–500 Ω /sq 3830 S/m

Tabla 2.2: Métodos para reducir GO (de GO a r-GO) más utilizados y características del material obtenido

En particular, el uso de láseres para modificar el GO y reducirlo tiene ventajas como una alta eficiencia de reducción de especies con oxígeno, bajo costo en el sentido de que con un mismo equipo puedes realizar una gran cantidad de tratamientos, grado reducción controlada y posibilidad de formar patrones sobre películas de GO en diversos tipos de sustratos. Debido a ello en este trabajo de investigación se propone el uso de láseres pulsados en nanosegundos a diferentes longitudes de onda 1064,532 y 355 nm para modificar coloides de GO y así formar películas con diferentes propiedades ópticas y eléctricas que pueden ser útiles para su depósito en dispositivos microfluídicos basados en PDMS.

2.3.1. Longitud de onda del laser

Cada material tiene su propio umbral de ablación, y esto afecta la eficiencia de la reducción con la irradiación láser. Un material de carbono normalmente muestra su umbral de ablación en bandas de 250-300 nm debido a la estructura sp^2 - sp^3 , y el óxido de grafeno también muestra su umbral de ablación en esta banda. Entonces, el espectro ultravioleta del láser será absorbido por el material causando un efecto fotoquímico y el resto del espectro afectará al material causando un efecto fototérmico y una ablación directa al romper las hojuelas.

Entonces, en este estudio, se emplearon diferentes longitudes de onda para el láser para estudiar los efectos de las reacciones fotoquímicas, fototérmicas y de posible ablación en los materiales obtenidos con diferentes proporciones de reacciones [45].

2.3.2. Irradiación de coloides de GO con láseres pulsados

Desde que fue descubierto la probabilidad de reducción del óxido de grafeno en el coloide mediante la irradiación de láser, los investigadores han realizado varios experimentos modificando los parámetros de láser.

La irradiación en la película delgada de GO puede ser una opción más eficiente ya que requiere menor energía para la reducción. Ehsan Ezzatpour Ghadim et al [46] ha realizado una irradiación de láser sobre una película de GO sumergido en una solución de amoníaco para el control de nivel de pH. Con la caracterización de espectroscopia UV-Vis y XPS se ha demostrado que una energía promedio de 0.3W de láser con un tiempo de irradiación máxima de 10 minutos ha logrado reducir la relación C/O de 49% a 21%.

Bucceri et al [47] y Simon Federico Spano` et al [48] ha realizado una irradiación de 532 nm con relativamente baja energía de $0.32\text{J}/\text{cm}^2$, pero con un tiempo de irradiación mayor de 15 minutos hasta 300 minutos. Al igual que el caso anterior, mediante la espectroscopia UV-Vis y XPS ha demostrado la reducción del óxido de grafeno. Aparte de esto, la solución irradiada presentó el aumento en el rendimiento antibacterial contra E. coli y un corrimiento de pico en la espectroscopia de fotoluminiscencia de 450nm a 550nm.

El decremento de la longitud de onda de láser produce un óxido de grafeno con una mejor propiedad eléctrica según el trabajo de Lei Huang et al [49]. La irradiación con un láser excímero KrF con una longitud de onda de 248nm ha logrado producir una película conductora de rGO con la resistencia de $53.8\text{ k}\Omega/\text{cm}^2$.

Con una irradiación de alta energía mayor a 5W puede causar un efecto de descoloramiento del coloide según el trabajo de Abdelsayed et al. Según su trabajo la longitud de onda de 1064nm

causa una desoxigenación parcial pero no logra alterar su color. En el caso de 532nm y 355nm se ha logrado observar el efecto de descoloramiento de coloide. Este efecto se debe a la longitud de onda de absorción de UV. La irradiación de laser con una longitud de onda menor a 405nm muestra una absorción notable ya que el pico acerca de 300nm este asociado con la transición $n \rightarrow \pi^*$ del enlace C=O.

2.4. Microfluídica y aplicaciones de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido

El óxido de grafeno mezclado con o depositado sobre PDMS se utiliza principalmente para la biodetección de varios objetivos. La propiedad de poder adherir los aptámeros sobre los óxidos de grafeno gracias a las moléculas de oxígeno, hidrogeno o grupos hidroxilos, otorga varias posibilidades de producir biosensores de diferentes tipos. Existen diferentes mecanismos para sensar los bio-objetivos, como lo son la fluorescencia, la anisotropía de fluorescencia, métodos electroquímicos, de resonancia de plasmones superficiales y de dispersión Raman mejorada de superficie. Los objetivos que puede detectar este biosensor pueden ser dopamina [50] ATP [51]–[53], ácidos fólicos [54], [55], glucosa [56], ácidos ascórbicos, ácidos úricos [57], trombina [58] y ssDNA [59], por mencionar algunas. El objetivo no necesariamente tiene que ser algún elemento orgánico que reacciona con el aptámero adherido al oxido de grafeno. También se pueden detectar las fugas de gases como dióxido de nitrógeno mediante la detección electroquímica.

La principal utilidad del óxido de grafeno en microfluidica es que brinda la capacidad de sintonizar la hidrofobicidad de los microcanales de PDMS, y esto es relevante para los procesos en donde se requiere la separación de los líquidos solubles de agua o liposolubles, aprovechando de la hidrofobicidad gradual que tiene el óxido de grafeno reducido.

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

En esta subsección se presentan los fundamentos de las principales técnicas de caracterización que serán utilizadas para estudiar las propiedades de superficie, ópticas y eléctricas de los coloides de GO irradiados y sin irradiar.

3.1. Espectroscopía UV-Vis

Cuando un electrón absorbe energía, puede cambiar de posición desde un orbital ocupado hacia uno no ocupado de mayor energía, a este fenómeno se denomina la transición de nivel de energía entre electrones. Es posible observar transiciones ópticas asociadas a este comportamiento mediante espectroscopía UV-Vis. A continuación, se presentan los fundamentos de esta técnica e información sobre el espectro de absorción típico del GO.

3.1.1. Ley de Beer-Lambert

La ley de Beer-Lambert relaciona la energía irradiada hacia un medio y la energía absorbida por el medio.

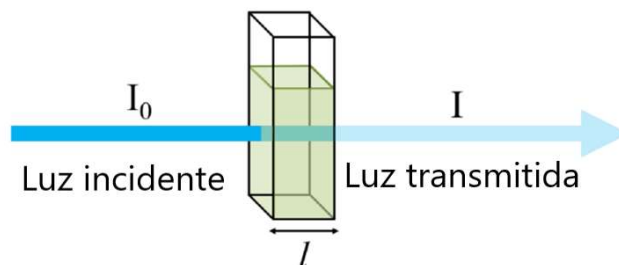


Figura 3.1. Ley de Beer-Lambert. [60]

La absorbancia es definida como la relación logarítmica entre la energía irradiada y la energía transmitida como se muestra en la figura 3.1, y esto también se puede representar como un producto del coeficiente de absorción molar, concentración molar del medio y la longitud de camino óptico [61]. Esta ley es empleada frecuentemente para los cálculos en la química analítica.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon lc \dots$$

Donde

A = Absorbancia

I_0 = Intensidad de energía irradiada

I = Intensidad de energía transmitida

ϵ = coeficiente de absorción molar

l = longitud de camino óptico

c = concentración molar del medio

Este modelo es el fundamento usado para calcular absorbancia mediante la medición de la transmitancia en un medio empleando los equipos de UV-Vis, donde una fuente de luz blanca incide sobre una cubeta de un material transparente, de preferencia cuarzo, y entonces la luz transmitida pasa por una rejilla de difracción que descompone esa luz transmitida en función de su longitud de onda. Los equipos de UV-Vis tienen software que calculan la absorbancia en función de la transmitancia medida.

La espectroscopia de UV-Vis de una característica de solución acuosa de óxido de grafeno es presentada en la figura 3.2. La primera característica que se puede observar en la gráfica es el pico característico en ~230 nm. Este pico corresponde a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Este pico puede

variar su posición dependiendo de la relación entre la cantidad de KMnO_4 y grafito al realizar la síntesis mediante el método de Hummers [62], de algunos químicos presentes en la solución dependiendo del método de síntesis, o del tipo de solvente. Después, se encuentra un punto de inflexión cerca de ~ 300 nm, el cual corresponde a la transición $n \rightarrow \pi^*$. En la figura 3.2 se muestra un esquema en donde se indican los picos relacionados con las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. En la figura 3.3 se muestra el nivel de energía de cada transición.

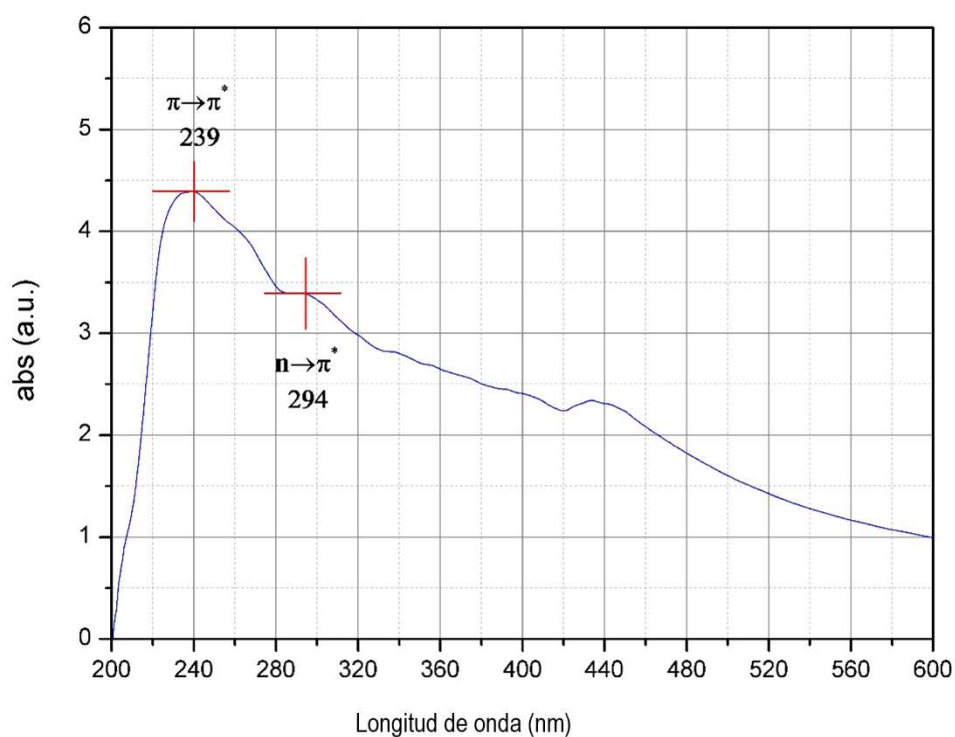


Figura 3.2. Espectro característico de absorción por UV-Vis de una solución óxido de grafeno, GO.

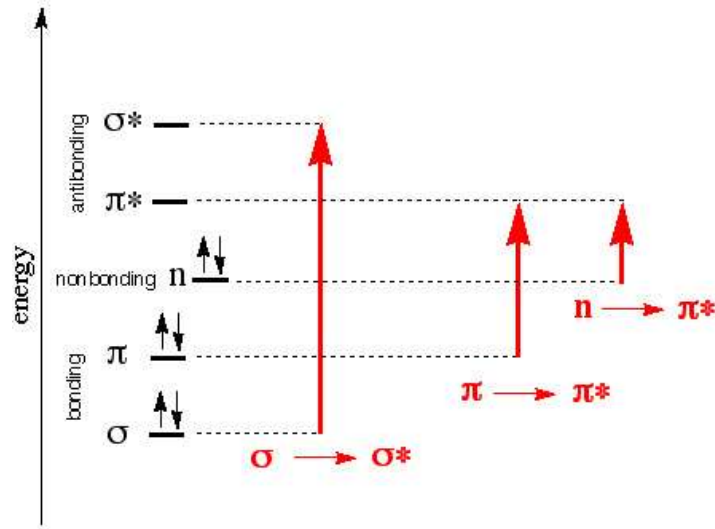


Figura 3.3. Esquema representativo de las transiciones de nivel de energía presentes en el óxido de grafeno [63]

3.2. Espectroscopia FTIR-ATR (Fourier-Transform Infrared Attenuated Total Reflection)

La espectroscopia FTIR está basada en el estudio de los movimientos vibratorios de los átomos que interactúan entre sí, mediante radiación infrarroja e interferometría. En la figura 3.4 se muestra de forma esquemática un ejemplo de los movimientos entre dos átomos que se detectan por este tipo de espectroscopía. Generalmente se clasifican los modos vibratorios en estiramiento y flexión.

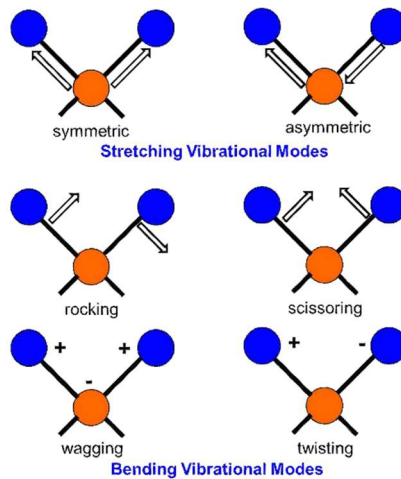


Figura 3.4. Esquema de movimientos vibracionales de flexión

Las interacciones de dos átomos se representan matemáticamente utilizando el modelo de oscilador no armónico como se muestra en la figura 3.5. Para alcanzar al modelo matemático de oscilador no armónico, se parte de un oscilador armónico y términos como masas reducidas.

[64]

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Donde k es el constante de fuerza y m es la masa del oscilador. Para el caso del oscilador armónico, se utiliza el termino de masa reducida:

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Donde m_1 y m_2 son las masas de los átomos, respectivamente.

También, la energía de irradiación infrarroja corresponde a la energía que causa el movimiento vibratorio a los átomos, por lo que:

$$E_{rad} = h\nu = \Delta E = h\nu = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Donde h es el constante de Planck.

Representando el modelo en forma de número de ondas y considerando que el producto de la longitud de onda por la frecuencia resulta en la velocidad de la luz c, podemos concluir lo siguiente:

$$\lambda\nu = c; \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{c} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5.306 \times 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

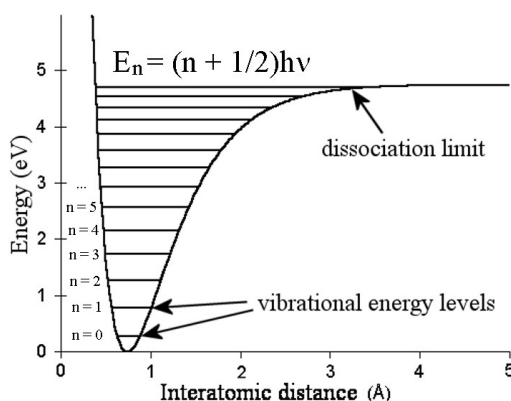


Figura 3.5. Representación de nivel de energía de un oscilador no armónico

Mediante este método de caracterización se puede obtener la información de los enlaces moleculares que contiene el material. Por ejemplo, un enlace C-C y C=C es lo que se esperaría en un material de carbono como el óxido de grafeno. También, se observarían los picos que representan algún enlace con la molécula de carbono, con el oxígeno o con el hidrógeno. De esta forma se puede tener la evidencia de reducción si el pico de los enlaces como C-O, C-H, C-O-O-H, o C=O disminuye.

3.3. Dispersión Raman

La dispersión Raman se refiere a una dispersión inelástica de fotones cuando inciden en un material, causando el cambio de la dirección y la energía del haz de fotones.

En el caso de una dispersión elástica se denomina dispersión Rayleigh, en donde no presenta ninguna alteración en la energía de la luz irradiada. Por el contrario, la dispersión Raman muestra una dispersión inelástica sufriendo el cambio de energía, tanto como pérdida o ganancia de la energía como muestra en la figura 3.6.

Este cambio de energía que sufre la luz causada por la dispersión Raman genera una luz con diferente longitud de onda al de la luz irradiada. La espectroscopia Raman adquiere datos sobre este cambio de longitud de onda causado por dispersión, midiendo la frecuencia de vibración de las moléculas representadas en el número de ondas.

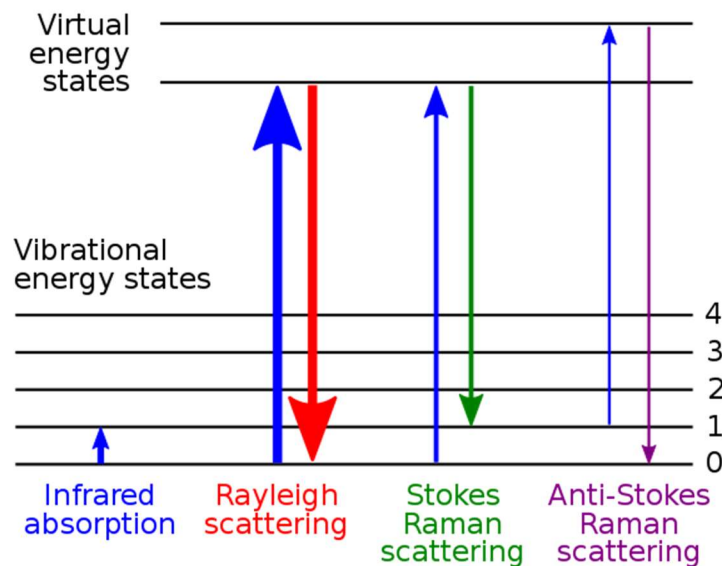


Figura 3.6. Diagrama de diferentes tipos de dispersiones Raman

Durante este proceso, la espectroscopia aplica un filtro paso altas o filtro elimina bandas para eliminar las frecuencias donde se observa la dispersión Rayleigh, y obtener así la banda de frecuencias en la que se observa el efecto de la dispersión Stokes-Raman, ya que, en la temperatura ambiental, la dispersión Stokes-Raman es mucho más notable comparado a la dispersión Anti-Stokes-Raman. De esta manera, se observa el desplazamiento de la frecuencia comparado con la dispersión Rayleigh [65]. En la figura 3.7 se muestra un diagrama del sistema de una espectroscopia Raman.

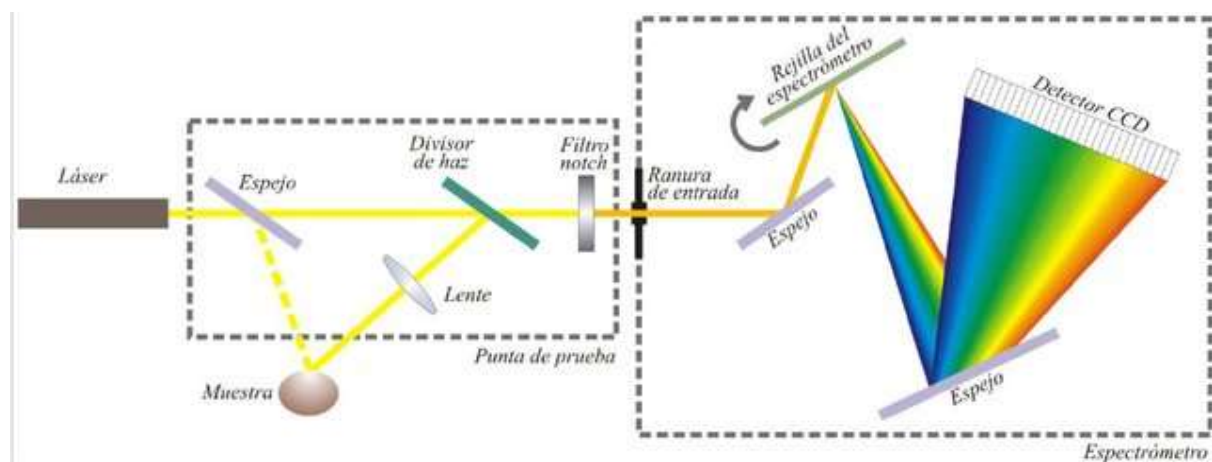


Figura 3.7. Diagrama de la estructura de una espectroscopia Raman [66]

En la espectroscopia Raman de un material carbonáceo se observa tres picos principales: el pico G, el pico D y el pico 2D. El pico G representa la vibración de modo E_{2G} la cual se presenta igualmente en los materiales carbonosos, por lo que recibió el nombre de banda G de Graphite. El pico D representa los defectos en los cristales. Por lo que es utilizado para el análisis de nivel de perfección de grafeno. También es utilizado para observar la morfología de los bordes de las hojuelas.

Ya que el óxido de grafeno es un material de bidimensional, se observa el pico 2D el cual es utilizado para el análisis del grosor de las hojuelas o número de capas apiladas de grafeno

3.4. Espectroscopia de fotoluminiscencia

Fotoluminiscencia es una emisión de la luz causada por la absorción de la luz en el material en forma de fotones. La espectroscopia de fotoluminiscencia proporciona las características electrónicas. Este análisis no es destructivo ya que esta técnica no requiere control ambiental de la configuración de medición, sino que, solamente requiere contacto eléctrico mediante la excitación óptica [67].

Cuando la luz incide en el material, algunos de los fotones son absorbidos por los electrones de los átomos que lo componen, lo que hace que los electrones se exciten a niveles de energía más altos. Los electrones excitados pueden volver a su estado de baja energía emitiendo fotones de luz, un proceso conocido como fotoluminiscencia.

La luz emitida se puede medir utilizando un espectrómetro, que separa la luz en diferentes longitudes de onda y la detecta como una señal eléctrica. La señal eléctrica se puede utilizar para generar un espectro de fotoluminiscencia, que muestra la intensidad de la luz emitida en función de la longitud de onda.

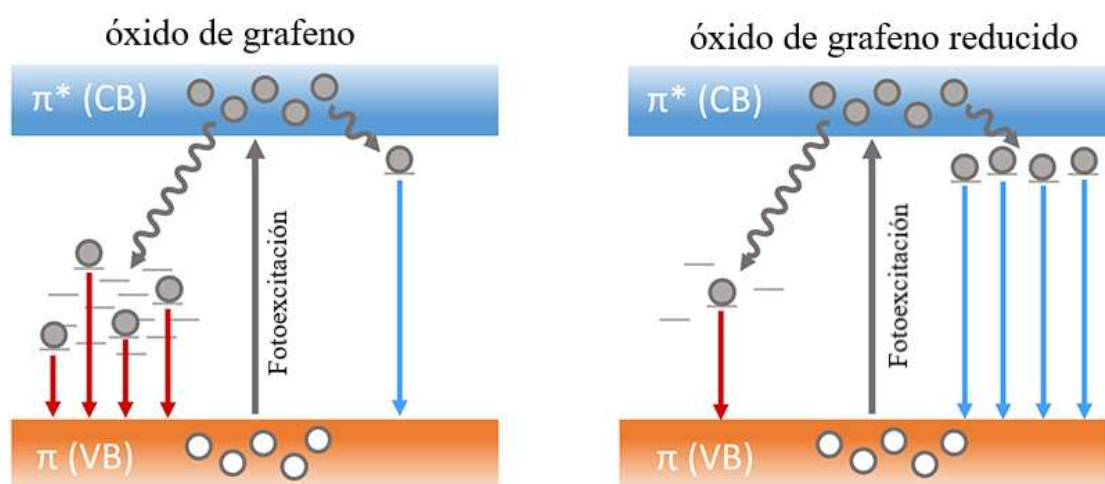


Figura 3.8. Efecto de reducción en la propiedad óptica de óxido de grafeno.

El óxido de grafeno originalmente contiene una cantidad mayor de agregados o “clusters” de estructura sp^3 . Esta configuración electrónica favorece que se introduzcan “defectos” en la estructura lo que se puede observar en su banda de energía. Con el efecto de fotoreducción y termoreducción del láser, se eliminan las moléculas de oxígeno, logrando cambiar la estructura de sp^3 a sp^2 , mejorando la propiedad de transporte de electrones, como se observa en la figura 3.8. Este mejoramiento de la propiedad de transporte de electrones hace que durante la liberación de energía por el regreso desde estado excitado hacia el estado fundamental se libera una energía mayor comparada a la del óxido de grafeno original. Este aumento de energía se refleja en la espectroscopia PL en forma de disminución de la longitud de onda de emisión [35]. Entonces, la caracterización por PL ayuda a estudiar el proceso de reducción y los efectos de las modificaciones a la estructura al irradiar los coloides de GO, y además a establecer su potencial uso en un sistema microfluídico que use la luminiscencia como esquema de medición.

3.5. Propiedades eléctricas: Método de cuatro puntas (método de van der Pauw)

Uno de los intereses principales de esta tesis es la caracterización de las propiedades eléctricas del GO, el r-GO y los diferentes coloides irradiados. Para ello se prepararon películas y se usará el método de las 4 puntas, cuyos elementos principales se presentan en seguida.

En el año 1958, L. J. van der Pauw logró solucionar el problema de medición de la resistencia específica y el efecto Hall en una película delgada con el método de medición de 4 puntas como

se muestra en la figura 3.9 [68].

Para utilizar el método de van der Pauw, se requiere cierta condición que menciona:

- a) El contacto metálico para la medición debe estar en los bordes de la muestra.
- b) El contacto metálico debe ser suficientemente pequeño.
- c) El grosor de la muestra tiene que ser homogénea.
- d) La superficie de la muestra tiene que estar conectada. La muestra no debe de contener hoyos aislados.

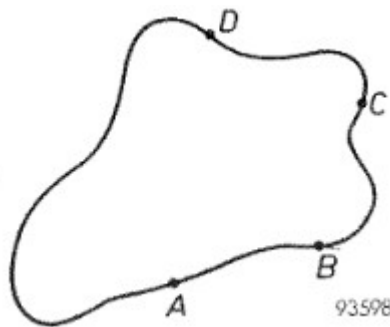


Figura 3.9. Una muestra de figura arbitraria con cuatro contactos en las posiciones arbitrarias en la circunferencia de la muestra, para la medición de la resistividad específica y el efecto Hall [38]

Se considera una muestra delgada de una figura arbitraria con una conexión A, B, C, D fija en posiciones arbitrarias de la muestra que cumple las condiciones mencionadas de a) a d).

Se define una resistencia $R_{AB,CD}$ como la diferencia de potencial $V_D - V_C$ entre el contacto D y C entre la corriente que fluye entre el contacto A y B. La corriente que entra a la muestra a través del contacto A sale a través del contacto B. De forma similar, se define la resistencia $R_{BC,DA}$ representando la siguiente relación:

$$e^{(-R_{AB,CD}\frac{\pi d}{\rho})} + e^{(-R_{BC,DA}\frac{\pi d}{\rho})} = 1$$

(1)

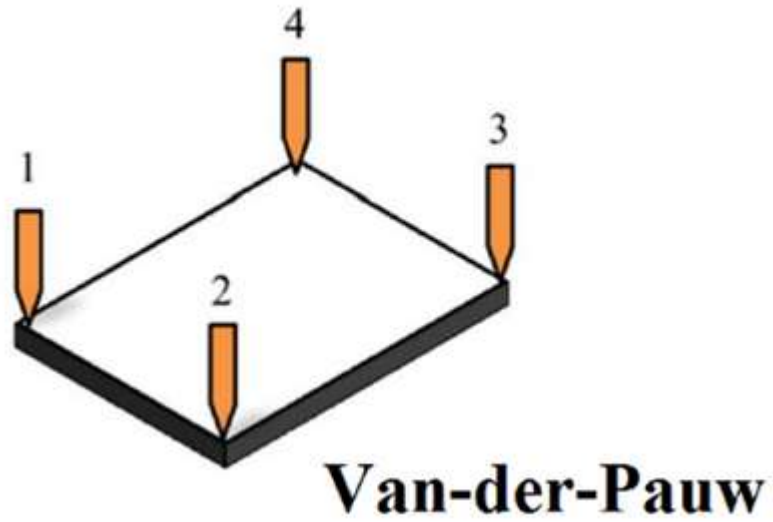


Figura 3.10. configuración experimental para el método van der Pauw

Para nuestro caso, se propone una muestra rectangular para simplificar el metodo de Van der Pauw como en la figura 3.10.

3.6. Prueba de cuatro puntas

La prueba de cuatro puntas es un método ampliamente utilizado para obtener la resistividad de la película delgada. Consiste en colocar cuatro electrodos distanciados igualmente, después en los terminales exteriores aplicar una corriente conocida y en los terminales interiores se mide el voltaje.

Mediante la relación entre el voltaje y la corriente obtenida se calcula la resistencia de la hoja:

$$\rho_{sq} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} = 4.53 \frac{V}{I}$$

(2)

En caso de una muestra en donde su diámetro es menor a 40 veces la distancia entre los electrodos, se requiere un factor de corrección, obtenidas desde la figura 3.11 [69].

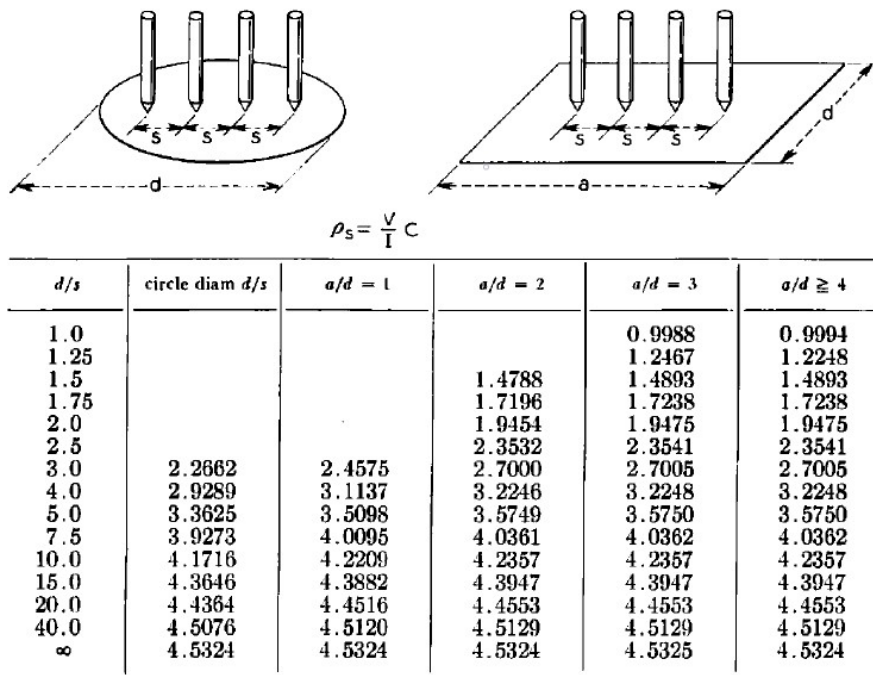


Figura 3.11. Tabla de factor de corrección de prueba de cuatro puntas

En nuestro caso, el sustrato de PDMS tiene una dimensión de 20 mm x 20 mm y la distancia entre electrodos fue de 1mm:

$$\rho_{sq} = k \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} = (4.4516)(4.53) \frac{V}{I} = 20.1657 \frac{V}{I}$$

(3)

Si el material presenta una alta resistividad eléctrica, la medición eléctrica se llevará a cabo con el método de cuatro puntas.

Con este método se busca obtener la curva I-V de la película delgada de GO depositado sobre el sustrato de PDMS para analizar la aplicación sobre el dispositivo. La curva característica I-V de la película delgada y la pendiente de esta multiplicada por el factor de corrección será la resistividad de la hoja.

3.7. Hidrofobicidad y ángulo de contacto

La hidrofobicidad se refiere a la capacidad de un material para repeler el agua, mientras que la hidrofiliidad se refiere a su capacidad para atraerla. El ángulo de contacto es una medida utilizada para cuantificar la hidrofobicidad o hidrofiliidad de una superficie. Se determina midiendo el ángulo entre la superficie de la película delgada y la interfaz entre la película y una gota de líquido colocado sobre ella.

En el caso de las películas delgadas de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, se ha demostrado que estas pueden exhibir propiedades hidrofóbicas debido a su estructura laminar y a la presencia de grupos funcionales hidrofóbicos. La medición del ángulo de contacto se ha

utilizado para cuantificar esta propiedad en estas películas. En general, se ha encontrado que las películas de óxido de grafeno reducido tienen una mayor hidrofobicidad que las de óxido de grafeno debido a la mayor cantidad de grupos funcionales hidrofóbicos presentes.

La medición del ángulo de contacto será realizada mediante la toma de fotografía digital de una gota de agua puesta sobre la película delgada depositada en el sustrato.

3.8. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una herramienta útil para estudiar la interacción de superficie por las medias de la curva de fuerza-distancia. La herramienta principal de AFM es un cantiléver con una punta microfabricada que se desvía cuando se interactúa con la superficie de la muestra.

El método principal de detección es el método de la palanca óptica. Este método consiste en la detección de desviaciones causadas al enfocar con un rayo láser en el lado opuesto del cantiléver y mediante la detección del rayo reflejado, se obtiene la media de la posición por medio de un fotodiodo [70].

En la figura 3.12 se muestra un diagrama del proceso de medición de la microscopía de fuerza atómica.

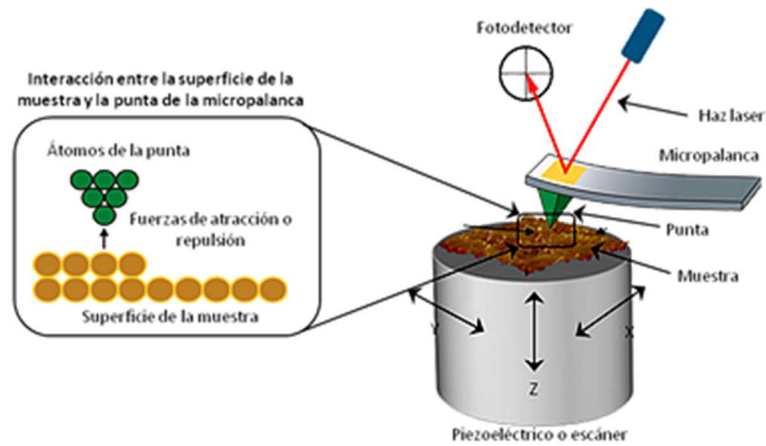


Figura 3.12. Esquema de funcionamiento de la microscopía de fuerza atómica [71]

Mediante la microscopía de fuerza atómica, se puede obtener la información sobre la morfología de la hojuela de óxido de grafeno, principalmente la rugosidad y el grosor de la hojuela.

3.9. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una herramienta principal para la caracterización microestructural del material. Mediante la irradiación de rayo de electrones se puede obtener diferentes patrones de difracción. Los patrones de difracción son un indicador principal de estructura cristalina. También por la óptica de microscopía electrónica, variando la intensidad de difracción de electrones se puede obtener “contraste de difracción” que nos permite realizar imágenes de defectos del cristal. En el caso de la microscopía de transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM) la fase de los electrones difractado permite realizar imágenes de columna de átomos.

además de las difracciones e imágenes espaciales, los electrones de alta energía del TEM causan excitaciones de los átomos en materiales permitiendo analizar las informaciones sobre

composición química.

En la figura 3.13 se muestra un diagrama de la estructura del equipo de la microscopia electrónica de transmisión.

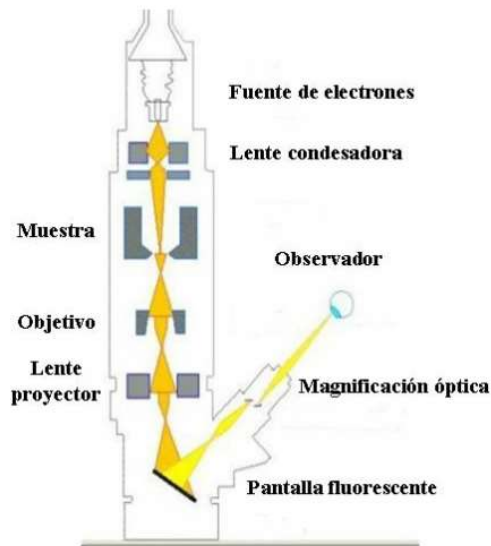


Figura 3.13. Estructura de una microscopia electrónica de transmisión [72]

La microscopia electrónica de transmisión será utilizada principalmente para el análisis morfológico del material. El análisis morfológico como la estructura cristalina del material y la dimensión de la hojuela será estudiada.

Capítulo 4. Metodología experimental

En este capítulo se presenta la metodología usada para los experimentos desarrollados, la caracterización de los materiales obtenidos y su implementación en PDMS para microfluídica. En la figura 4.1 se muestra de forma esquemática la estrategia utilizada para el desarrollo de los experimentos.

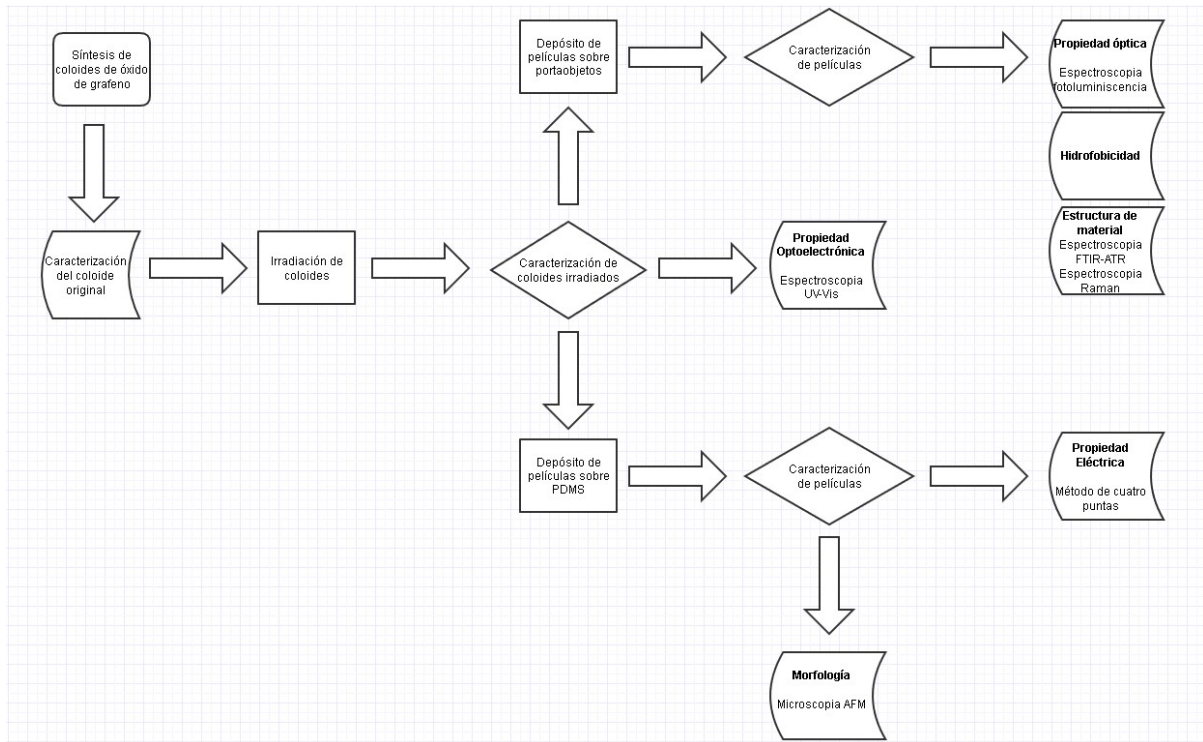


Figura 4.1: Diagrama de flujo de la metodología usada para el desarrollo experimental de esta tesis

Para la reducción del óxido de grafeno por radiación láser, se modificaron varios parámetros como longitud de onda y energía incidente del láser, y la concentración del GO. El cambio en estos parámetros derivó en la transformación de sus propiedades optoelectrónicas. El óxido de

grafeno para el experimento se obtuvo mediante el método de Hummer modificado cuyo principio se describió en el capítulo 2. Una vez obtenidos los coloides de GO se caracterizaron para conocer sus propiedades de morfología, superficie y ópticas; posteriormente los coloides de GO fueron irradiados. Durante la irradiación se variaron parámetros como: la longitud de onda, la energía usada y el tiempo. Los coloides irradiados fueron también caracterizados y se llevaron a cabo depósitos por goteo o “drop casting” en vidrio para conocer sus propiedades de morfología en película e hidrofobicidad, y posteriormente en PDMS. Finalmente, las propiedades eléctricas de las películas preparadas con los coloides irradiados fueron determinados por el método de las 4 puntas. Los resultados de las mediciones fueron comparados antes y después de ser irradiados, y en las películas, analizados y comparados con las propiedades reportadas por este tipo de sistemas en la literatura técnica y científica para este tipo de materiales.

4.1. Síntesis de óxido de grafeno

Para este estudio, el proceso de fabricación del óxido de grafeno se realizó mediante el método de Hummer modificando, utilizando la proporción 12:2 de permanganato de potasio y nitrato de sodio. La síntesis se ejecutó con 2 gramos de grafito que es la materia prima principal para esta síntesis y se colocó en un vaso de precipitado. Luego, se agregaron 2 gramos de nitrato de sodio como agente oxidante y se añadieron 94 mL de ácido sulfúrico. Después de eso, se agitó esta solución por 1 hora para el proceso de mezclado. Cuando la solución se mezcló lo suficiente, se añadieron a la solución 12 gramos de permanganato de potasio. Este proceso se ejecutó con suficiente tiempo y precaución debido a que la reacción del permanganato de

potasio y el ácido sulfúrico es altamente exotérmica y esto puede causar un accidente severo. Para evitar el accidente como la explosión, la temperatura de la solución no debe exceder los 50°C. Así, la síntesis se realizó en baño de hielo para mantener el control de la temperatura de la solución. Después de terminar la adición de permanganato de potasio, se realizó otra 1 hora de proceso de mezclado.

Para el último tratamiento, la solución se depositó en un baño de agua a 35°C durante 1 hora y luego se agregaron 184 mL de agua desionizada. Esta solución se colocó en un baño de agua a 98°C durante 1 hora con proceso de agitación. Luego de 1 hora de proceso de mezclado, se agregaron 400 mL de agua desionizada y 40 mL de peróxido de hidrógeno al 30% de concentración. Al final de la síntesis, la solución mostró un color marrón oscuro y se midió su pH. Las proporciones usadas y las condiciones se basaron en las siguientes referencias [73]–[75].

Al final de la síntesis se obtuvo la solución de óxido de grafeno que presentaba una apariencia de color café como se muestra en la figura 4.2.



Figura 4.2. Imagen de coloide obtenido mediante el método de Hummers

Una vez que terminó la síntesis, se midió el pH con tiras reactivas y se obtuvo un valor aproximado de 3. Con la finalidad de que la solución tuviera un pH más neutro y disminuir el nivel de los contaminantes en la solución se llevó a cabo un proceso de lavado. El proceso de lavado fue realizado mediante la centrifugación de 20 minutos a 2300 rpm. Para cada vial se ha realizado 3 centrifugaciones. Para la centrifugación, todos los viales fueron del mismo peso para que pueda ser igualmente distribuida. Al terminar los lavados el nivel de pH de la solución de GO fue entre 6 a 7. El GO obtenido se colocó en un frasco color ámbar y fue almacenado en un refrigerador a una temperatura de 0 a 4°C.

Toda esta síntesis se realizó con protecciones como campana de extracción, guantes, lentes, bata de laboratorio y otras debido a que la síntesis requiere la interacción con muchos agentes químicos peligrosos como el ácido sulfúrico.

4.2. Irradiación mediante láser pulsado

Para la irradiación fue utilizado un láser Nd: YAG Surelite II (5 ns, 10 Hz). Este láser puede irradiar en diferentes longitudes de onda utilizando duplicadores y triplicadores. La longitud de onda original comienza con 1064 nm, el segundo armónico a 532 nm, el tercero a 355 nm y el cuarto armónico irradia a 266 nm. El arreglo experimental para la irradiación láser se muestra de forma esquemática en la figura 4.3.

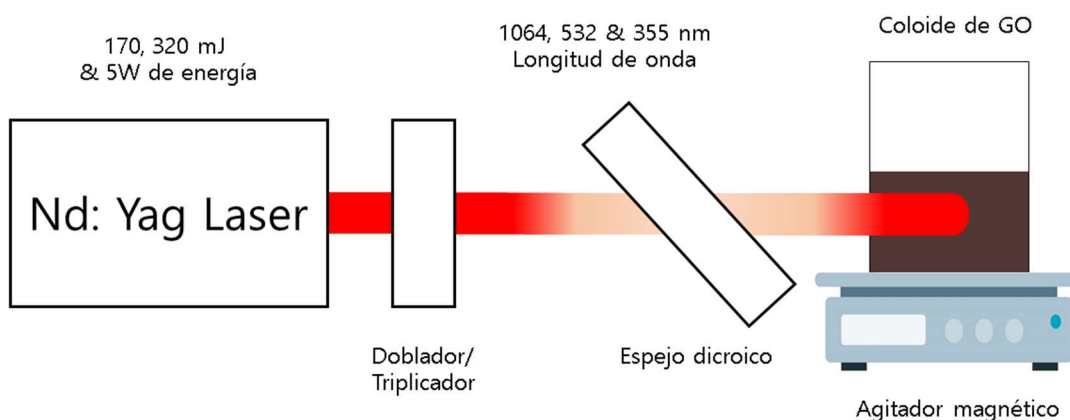


Figura 4.3. Esquema del arreglo experimental

El coloide de óxido de grafeno fue colocado en un cubo de vidrio y cuarzo durante la irradiación. La irradiación del láser fue realizada por el lado de cuarzo para prevenir que el material absorba la energía del láser. Después de cierto tiempo de irradiación, la muestra fue obtenida directamente para la medición de espectroscopia UV-Vis. La muestra fue diluida para eliminar el ruido de medición por la densidad de material en el coloide.

La energía del láser es uno de los factores más importantes de la síntesis láser. En este caso, la fluencia del láser es el factor principal en el tamaño de partícula y la composición de la partícula.

La variación de la energía y fluencia del láser puede causar cambios estructurales y optoelectrónicos como la banda prohibida electrónica y óptica. Esto se debe a la remodelación fototérmica y fotofusión de las materias primas, alternando la estructura y el tamaño de los materiales [76].

En este trabajo de investigación, la energía del láser se varió de 230 ± 2 mJ, 320 ± 5 mJ y 500 mJ (5 W) de potencia. La energía del láser fue medida antes de cada experimento mediante un medidor de energía (marca). Para el caso de la primera configuración experimental con 230 ± 5 mJ de energía, un prisma fue empleado para seleccionar la longitud de onda precisa. El tamaño de spot de laser fue de 0.5cm^2 .

Pero en las siguientes configuraciones, no se pudo emplear el prisma debido a que la alta potencia del láser causaba daño en el prisma. Otro parámetro que fue variado fue el tiempo de irradiación. El conjunto de parámetros variados se muestra en la siguiente tabla.

Parámetros variados			
Longitud de la onda [nm]	1064	532	355
Energía	230mJ	320mJ	5W
Tiempo de irradiación [min]	30**	60	90
Porcentaje peso volumen	1.88mg/mL	4.02mg/mL	0.26m/mL

Tabla 4.1: Parámetros usados para la modificación de soluciones coloidales mediante irradiación por láser pulsado en nanosegundos. Las muestras con * se refieren a las condiciones en las que se usó un prisma previo a la incidencia del láser a la muestra.

** Para las muestras de alta energía el tiempo de irradiación máxima fue de 30 minutos.

4.3. Preparación de películas delgadas de óxido de grafeno

Las películas delgadas de óxido de grafeno fueron fabricadas principalmente mediante la técnica de *drop casting*. Esta técnica utiliza gotas de solución de óxido de grafeno colocado en el sustrato de vidrio tipo Corning en una temperatura ambiental para que pueda secar y evaporar los líquidos.

En el caso de la preparación de películas sobre el sustrato de PDMS, previamente se ha realizado un tratamiento de plasma debido a que la hidrofobicidad de PDMS no permite generar un depósito uniforme de GO. También, para la formación uniforme se ha llevado a un tratamiento ultrasónico tanto como al coloide como al sustrato con el depósito.

La ventaja de esta técnica es que es muy simple y requiere menos material, sin embargo, el espesor de la película no es homogéneo y la cantidad de las hojuelas en la película no es controlable. Las muestras de películas delgadas de GO obtenidas fueron caracterizadas tal como se describió en la sección anterior.

4.4. Caracterización de coloides y películas de óxido de grafeno

Para conocer las propiedades de interés de las muestras de óxido de grafeno, antes y después de irradiarse, así como de las películas depositadas se han empleado varias técnicas de caracterización que se mencionan en la tabla 4.2.

Método de caracterización	Propiedad medida	Laboratorio
Microscopía TEM	Geometría y tamaño de hojas de GO	Laboratorio central de microscopía del IF UNAM
Microscopía AFM	Morfología del GO depositado como película	LANE Cinvestav
Espectroscopía UV-Vis	Espectro de absorbancia relacionado con la respuesta óptica del GO	Laboratorio de fotofísica y películas delgadas del ICAT UNAM
Espectroscopía FTIR-ATR	Presencia de grupos funcionales químicos en las películas de GO	Laboratorio universitario de caracterización espectroscópica LUCE UNAM
Espectroscopía Raman	Información estructural del GO	Laboratorio universitario de caracterización espectroscópica LUCE UNAM

Espectroscopía de fotoluminiscencia	Emisión de las películas de GO como función de la longitud de onda incidente (320, 405 nm)	Laboratorio universitario de caracterización espectroscópica LUCE UNAM
Ángulo de contacto	Hidrofobicidad de las películas	Laboratorio de fotofísica y películas delgadas del ICAT UNAM
Resistividad	Propiedades electrónicas de las películas de GO sobre PDMS	Facultad de Ingeniería UNAM (tratamiento plasma) Laboratorio de fotofísica y películas delgadas del ICAT UNAM (Método de 4 puntas)

Tabla 3.2. Métodos de caracterización utilizada para el estudio de óxido de grafeno.

4.4.1. Medición de absorbancia por UV-Vis

El óxido de grafeno, dependiendo del grado de reducción, puede presentar diferente estructura de hibridación sp^2 - sp^3 , y diferentes grupos funcionales con oxígeno, hidrógeno. Con estos parámetros podemos aproximar el nivel de reducción.

Como se mencionó en el capítulo 3, la espectroscopia UV-VIS es una técnica analítica que determina las propiedades ópticas de líquidos y sólidos. Se puede aplicar para caracterizar materiales semiconductores, recubrimientos, vidrio y muchos otros materiales de investigación.

Se empleó una espectroscopia UV-Vis ~ con un rango de 200 nm a 1100 nm y se realizó sobre una porción de la muestra irradiada. Después, para eliminar el ruido de la medición causada por la densidad de material en el coloide, se diluyó una parte en el agua destilada. La medición de espectroscopia UV-Vis fue llevada a cabo en la solución acuosa, a diferencia de las otras mediciones que fueron llevadas a cabo en forma de película.

Para esta medición, se ha utilizado una fuente de luz DH-2000-BAL de Ocean Optics para obtener una luz de gama UV-NIR. Para la obtención de los datos se ha utilizado el software OceanView.

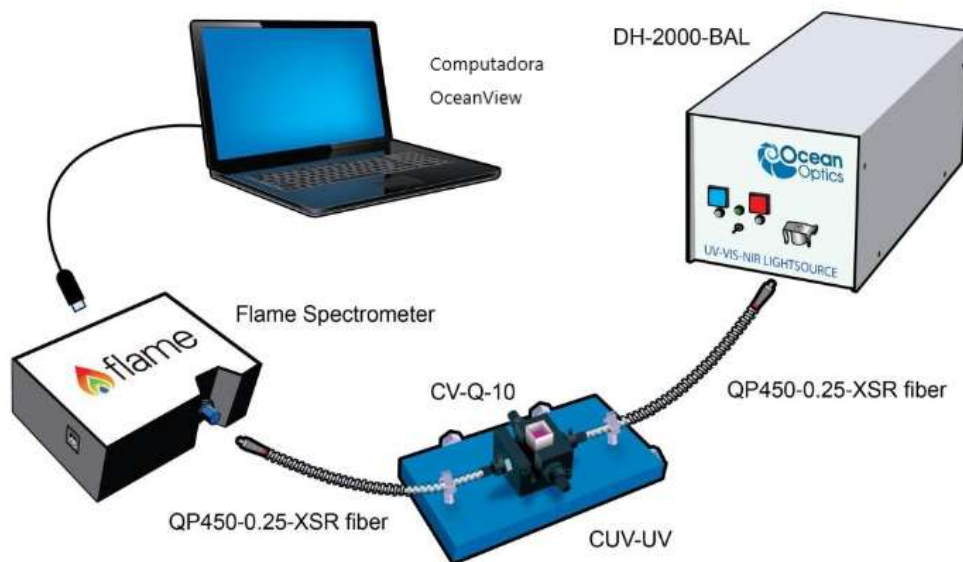


Figura 4.4. Esquema del montaje de la configuración experimental para la medición de espectroscopia UV-Vis.

4.4.2. Medición de absorbancia por FTIR-ATR

Para conocer los grupos funcionales químicos presentes en las películas de GO, se requiere realizar la caracterización mediante la espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared). Esta técnica utiliza la irradiación de la longitud de onda infrarroja que causa el movimiento vibratorio de las moléculas y analizando la longitud de onda absorbida se estudia la estructura molecular.

El espectrómetro FTIR Thermo Nicolet NEXUS 670 FTIR con un rango de 500cm^{-1} a 4000cm^{-1} fue empleado para estudiar la frecuencia de vibración y estructura molecular de las muestras. Después, la gráfica obtenida fue procesada para mejor visibilidad.



Figura 4.5. Equipo de Espectroscopia FTIR-ATR Thermo Nicolet NEXUS 670 FTIR

4.4.3. Medición de espectroscopía Raman

A través de la espectroscopia Raman es posible inferir la energía y simetría de los fonones, ya través de esto se obtiene información sobre la estructura cristalina del material. Las características más llamativas del espectro Raman del grafeno son el pico G cerca de 1580cm^{-1} y el pico 2D cerca de 2700cm^{-1} . Ambos picos se encuentran en posiciones similares en el caso del grafito. Además de estos dos picos, también se encuentran comúnmente en ambos materiales dos pequeños picos marcados como G* y G'. En el caso del grafito, se encuentra un pico D alrededor de 1340cm^{-1} , que es un pico debido a defectos en el cristal, y en el caso del grafeno, se observa solo cerca del borde de la muestra o cuando hay muchos defectos en la muestra.



Figura 4.6. Equipo de Espectroscopia Raman alpha300 R

4.4.4. Medición de fotoluminiscencia

Para conocer las propiedades ópticas del material, se ha empleado la caracterización fotoluminiscencia con diferentes longitudes de onda de excitación, excitando el material con 325 nm y 488 nm con el espectrómetro FluoroLog FL3-22, Horiba.

El rango de emisión fue desde un poco después de la longitud de excitación para evitar los ruidos causados por la energía de excitación y el rango máximo fue el doble del rango mínimo. Para el caso de 405 nm, el rango mínimo fue de 650 nm debido a la limitación del equipo.

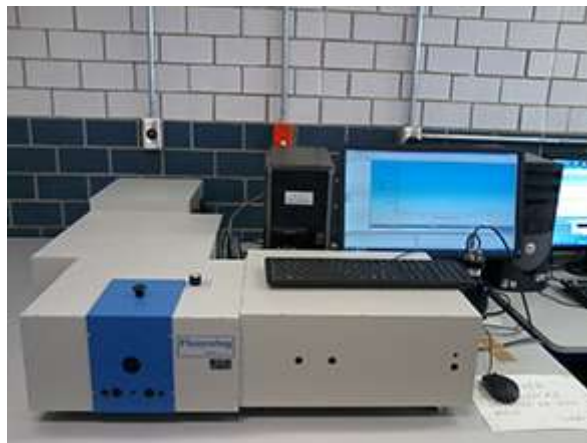


Figura 4.7. Equipo de Espectroscopia fotoluminiscencia FluoroLog FL3-22, Horiba

4.4.5. Medición de ángulo de contacto

Para conocer la hidrofobicidad de un material se le puede aplicar una medición del ángulo de contacto. Este método consiste en depositar una gota de agua en forma horizontal en la superficie plana formada por el material.

Para la medición, la película delgada de GO fue depositada en un portaobjetos de vidrio limpio. Después, se deposita una gota de agua para observar su ángulo que forma entre la gota y la superficie. Por lo general se le denomina hidrofílico cuando el ángulo que forma es menor a 90° y si es mayor a 90° se le denomina hidrofóbico.

4.4.6. Microscopía TEM

5 μL del coloide de GO diluido fue depositado sobre una rejilla carbonizada para el estudio morfológico mediante la microscopia electrónica de transmisión. El equipo utilizado para el estudio fue JEM2010 FEG. Este equipo provee el escaneo convencional y de alta resolución.



Figura 4.8. Equipo de microscopia de transmisión electrónica de Instituto de Física, Laboratorio Central de Microscopia

4.4.7. Microscopía AFM

Para la observación de la morfología de los materiales, los coloides de GO fueron depositados sobre un portaobjetos y se secaron por 24 horas a temperatura ambiental. El equipo de la microscopia de fuerza atómica JSPM-5200 Scanning Probe Microscope de JEOL fue utilizado para el estudio de la morfología.



Figura 4.9. Equipo de Microscopia de fuerza atómica JSPM-5200 Scanning Probe Microscope de JEOL

4.4.8. Medición de propiedades eléctricas

La medición de propiedades eléctricas fue llevada a cabo con el método de la medición de cuatro puntas. También fue discutido el uso de método de van der Pauw, pero debido a la alta resistividad de material, se ha utilizado el método de cuatro puntas. Se ha utilizado el medidor de fuente de Keithley 2450.

Para la medición, se ha colocado cuatro electrodos delgados con una distancia de 1mm sobre la película delgada de GO depositada sobre el sustrato de PDMS. En este caso el depósito fue llevado a cabo sobre el sustrato de PDMS para observar los efectos que causa un sustrato

flexible a la película delgada, como el defecto causado por el estrés.

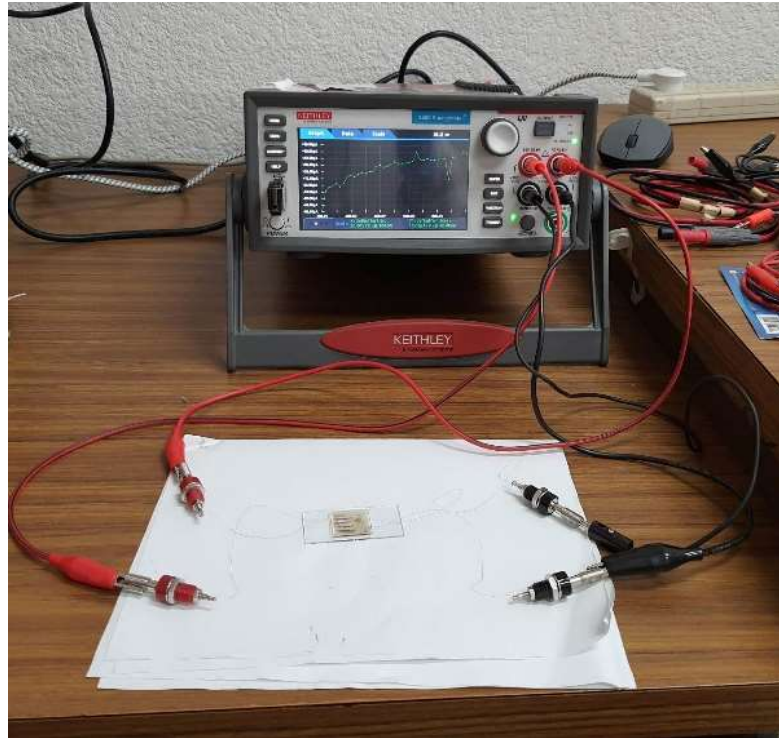


Figura 4.10. Imagen de montaje de la configuración experimental para la medición de propiedades eléctricas.

Capítulo 5. Resultado y discusión

5.1. Coloides de óxido de grafeno

Las coloides de GO al ser expuestos a radiación sufren cambios en las propiedades que se puede percibir a simple vista como su coloración y viscosidad aparente. Los coloides fabricados una vez que fueron irradiados presentaron un color café oscuro, así como un cambio aparente en la viscosidad. El cambio en la coloración a café oscuro se relaciona con una reducción parcial del coloide de óxido de grafeno, en trabajos previos en la literatura se reporta que la obtención de r-GO permite observar una coloide de color negro. Respecto a la viscosidad se debe a la evaporación de solvente de coloide durante la irradiación, convirtiendo más viscoso mientras este más irradiado.

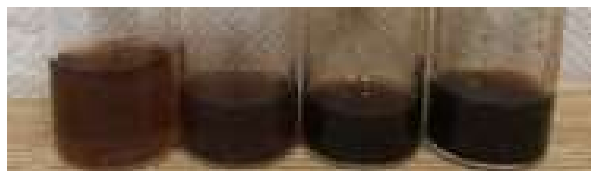


Figura 5.1. Imagen de coloides irradiados con un láser de 532 nm de longitud de onda con 230 mJ de energía. El tiempo de irradiación fue de 0 minutos, 30 minutos, 60 minutos y 90 minutos de izquierda a derecha, respectivamente.

5.2. Análisis de espectroscopía UV-Vis

Para el análisis de los espectros de UV-Vis, se han realizado cálculos de relaciones de las intensidades de tres picos en el ~ 230 nm, ~ 260 nm y ~ 300 nm, respectivamente. En varias referencias se ha presentado evidencia experimental que mientras el óxido de grafeno presente el fenómeno de reducción, su pico de ~ 230 nm se presenta un corrimiento hacia la derecha, es decir hacia el rojo “redshift”, el pico de 260 nm se relaciona a la presencia de rGO [77]–[80]. Además, los picos cerca de ~ 300 nm están relacionados con los enlaces entre carbono y oxígeno en el anillo aromático. Por lo que, se ha realizado una comparación de las intensidades de estos tres picos como una forma observar cuanta reducción se ha llevado a cabo en la solución. Para minimizar los errores de mediciones y de muestreo, la intensidad de los picos en cada espectro no se comparó directamente. Los errores de medición pueden asociarse con tomar una cantidad diferente de hojuelas de GO del coloide al verter la solución coloidal en la cubeta usada durante la medición. Controlar la cantidad de hojuelas de GO en la medición no es posible, pero se puede observar el comportamiento promedio y su tendencia si se usan mediciones relativas. Por lo que utilizamos las relaciones entre 230 y 260 nm, y 230 y 300 nm. En este estudio se han evaluado los cambios de los coloides antes y después de una irradiación variando los tres parámetros de laser: tiempo de irradiación, energía y longitud de onda

Para la longitud de onda de 1064, el mayor cambio de las relaciones consideradas se observa a una energía incidente de 230 mJ (230 mW) con 90 minutos de irradiación.

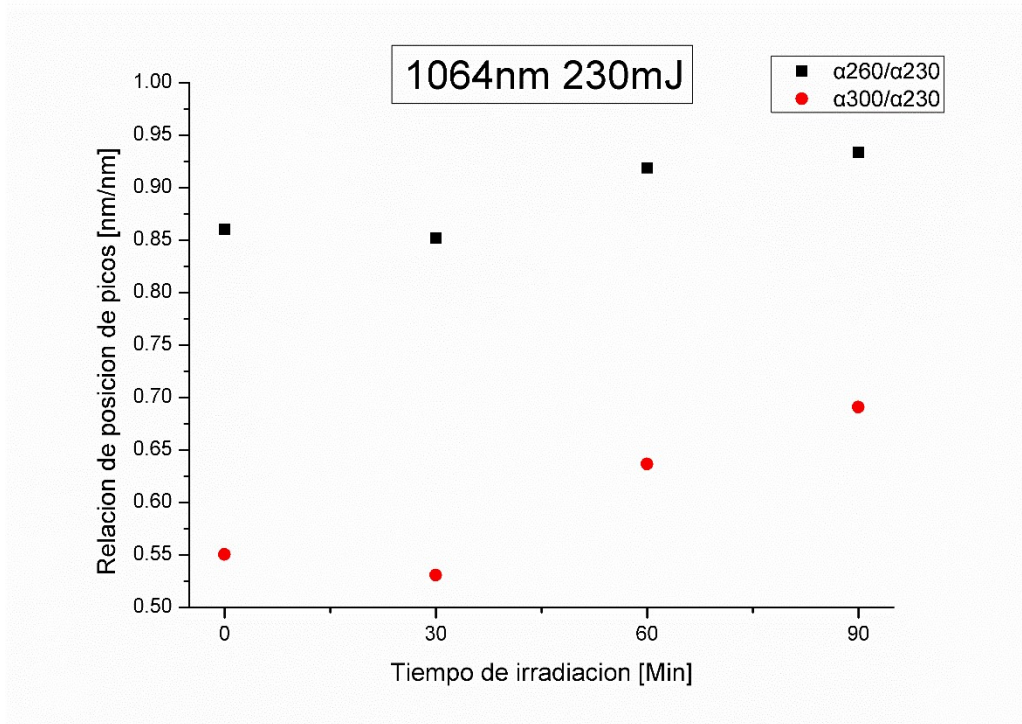


Figura 5.2. Relación de pico ~260 nm y 230 nm (negro) y de ~300 nm y 230 nm (rojo).

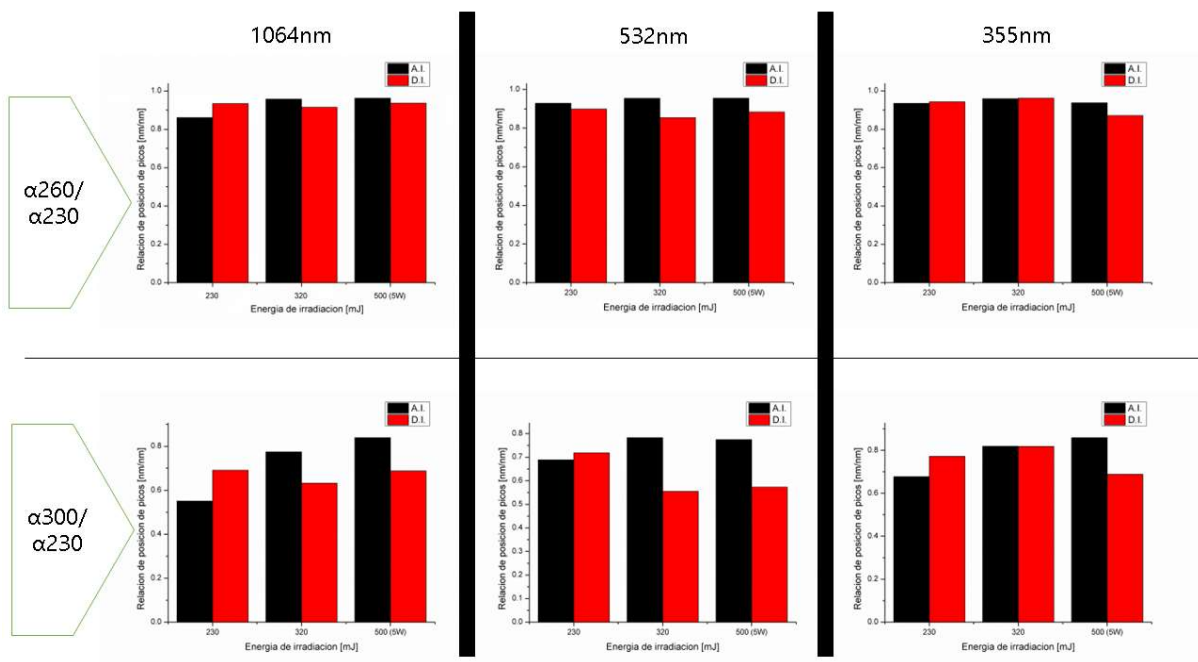


Figura 5.3. (Vista superior) Relación de pico ~260 nm y 230 nm de coloide antes y después de irradiar con longitud de onda de 1064nm, 532nm y 355nm con energía de 230 mJ, 320 mJ y 500 mJ (5W). (Vista inferior) Relación de pico ~300nm y 230nm de coloide antes y después de irradiar con longitud de onda de 1064nm, 532nm y 355nm con energía de 230mJ, 320mJ y 500mJ(5W).

En la figura 5.2 y 5.3 se puede observar que en una irradiación con la energía de 230 mJ. las relaciones de índice de intensidad de los picos aumentan después de 60 minutos. Un incremento en la relación de las bandas o picos 260/230 se relaciona con una reducción mientras que un aumento de la relación 300/230 involucra a la presencia de grupos funcionales de oxígeno en la estructura. Esto puede interpretarse como que si bien hay una reducción térmica el uso de un láser pulsado puede generar el rompimiento de las hojuelas, por lo que los átomos de oxígeno presentes en la solución se pueden adherir en los extremos de las hojuelas que ahora son más pequeñas. De esta forma se presentan a la par una reducción de especies de oxígeno y un aumento de presencia de algunas especies de oxígeno debido al rompimiento de las hojuelas. En el caso de energías altas como de 320 mJ y 500 mJ (5 W), la relación entre los picos 260 nm/230 nm se mantuvo prácticamente igual antes y después de irradiar, mientras que la relación 300 nm/230 nm disminuyó ligeramente lo que puede estar relacionado con eliminar una pequeña cantidad de dobles enlaces de los carbonos de la estructura de GO. En estas condiciones de mayor energía no se observa un indicativo de reducción al observar los cambios por UV-Vis, pero sí de modificación del tipo de enlace de los carbonos, de forma indirecta.

Para 230 mJ de energía incidente, se ha presentado una situación similar a la observada para la longitud de onda de excitación de 1064 nm, tanto como para 532 nm y 355 nm. Lo que se puede observar en las figuras 5.4 y 5.5

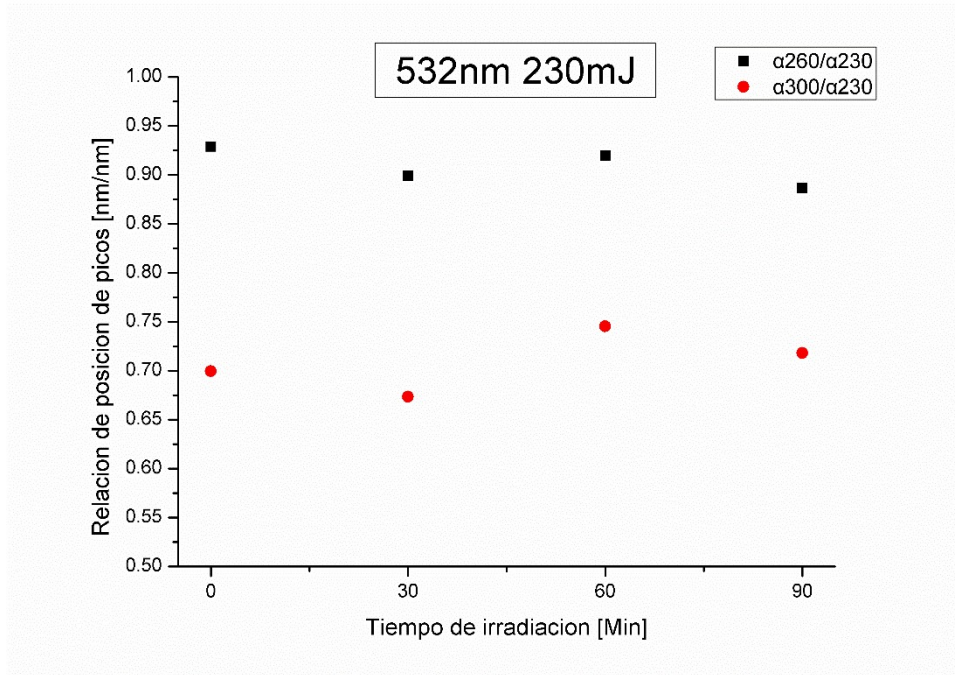


Figura 5.4. Relación de pico ~260 nm y 230 nm (negro) y de ~300 nm y 230 nm (rojo).

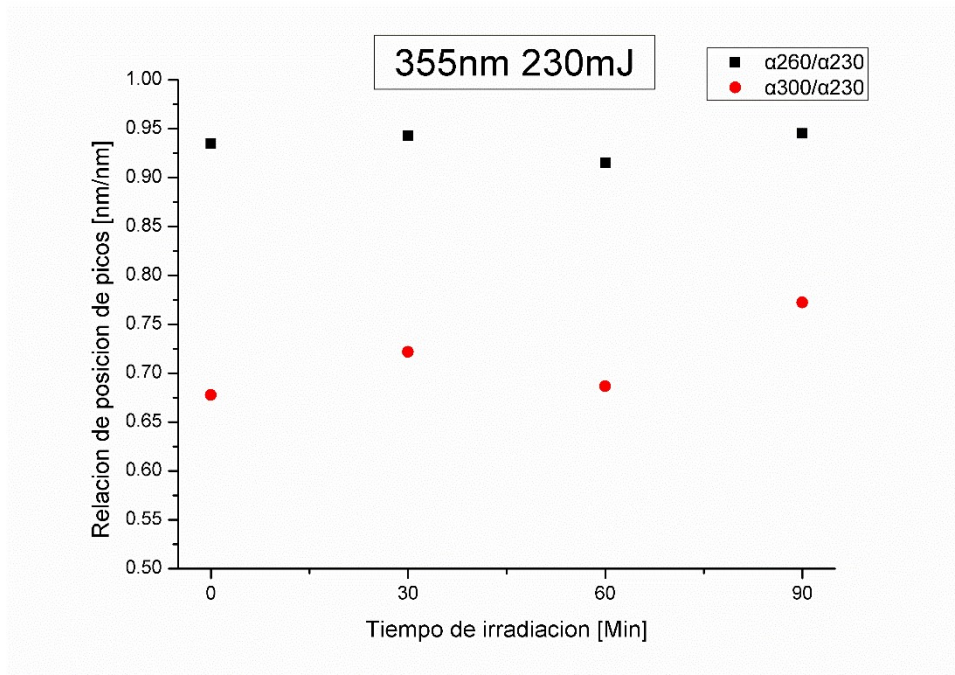


Figura 5.5. Relación de pico ~260 nm y 230 nm (negro) y de ~300 nm y 230 nm (rojo).

Los cambios más significativos observados del análisis de la espectroscopía UV-Vis para las longitudes de onda de 532 y 355 nm, se mencionan a continuación.

Con la irradiación de láser de longitud de onda de 532 nm, en altas energías, se ha presentado un efecto de reducción ligera comparado a las otras dos longitudes de onda. Así mismo, se observa que la irradiación con 532 nm ha causado mayor cantidad de defecto en la estructura cristalina como se indica la relación de los picos entre $\sim 260/230$ nm como se muestra en la figura 5.4. Es decir, el láser con estos parámetros causa una mayor destrucción en las hojuelas.

En el caso de la irradiación con 355 nm de longitud de onda, aunque sea de una irradiación con energía alta, no se presenta una reducción ligera como se muestra en la figura 5.5. Esto se percibe mejor en el caso de la irradiación con 320 mJ, donde prácticamente no se presenta ningún cambio en el aspecto óptico.

Durante el experimento, también se ha observado un fenómeno en donde el pico de ~ 230 nm ha presentado un corrimiento hacia la izquierda. La irradiación laser no solamente presenta un efecto fototérmico o fotoquímico, sino una ablación o fotofusión que puede causar que las hojuelas de óxido de grafeno se rompan en estructuras más pequeñas. Cuando este fenómeno se lleva a cabo, en un caso extremo puede que, las hojuelas de óxido de grafeno se conviertan en otras nanoestructuras carbonáceas como fullereno, y en este caso se presenta un corrimiento de pico hacia la izquierda. [81], [82].

De análisis de las espectroscopias UV-Vis, no se ha presentado una reducción notable de GO en esta configuración experimental para la mayoría de las condiciones, excepto 532 nm con una alta energía de 500mJ (5 W). En las irradiaciones con 1064 nm y 355 nm presenta una reducción muy ligera, sin embargo, esto no es un indicador definitivo de una comprobante de reducción. Ya que la espectroscopia UV-Vis muestra la banda espectral de las transiciones de

nivel de energía de electrones, el hecho de que no se ha presentado un cambio notable en particular en las bandas de 230 nm y 260 nm indica que la reducción obtenida sobre el GO es moderada. Es decir, de acuerdo con los espectros analizados de UV-Vis no hubo una remoción significativa de especies de oxígeno

Para tener más información del efecto de los cambios inducidos por la irradiación en los coloides de GO, se requiere analizar la espectroscopia FTIR-ATR y la Raman. FTIR-ATR será útil para conocer los enlaces químicos de los compuestos presentes en la superficie del GO antes y después de la irradiación. En tanto la espectroscopía Raman nos dará información sobre la estructura de los coloides para las condiciones estudiadas y su aspecto como potencial material bidimensional. Estas dos técnicas espectroscópicas son complementarias entre sí.

5.3. Espectroscopia FTIR-ATR

En una espectroscopia FTIR se pueden observar las bandas en donde se absorbe la irradiación infrarroja. Cada banda característica representa grupos funcionales.

En la figura 5.6 se muestra un espectro característico de un GO reducido con la irradiación de laser de 230 mJ a una longitud de onda de 1064 nm, para diferentes tiempos. En esta muestra se puede observar que existen dos bandas características de grupos hidroxilos en una banda de 3400 a 3000 cm^{-1} y 1420 a 1400 cm^{-1} , esto es causado debido a que en las diferentes bandas los enlaces químicos O-H muestran sus propios movimientos vibratorios. Estas bandas características se estudiaron para todas las condiciones y los espectros obtenidos son similares en lo referente a las bandas observadas, si bien su intensidad presenta variaciones de acuerdo con los parámetros de irradiación.

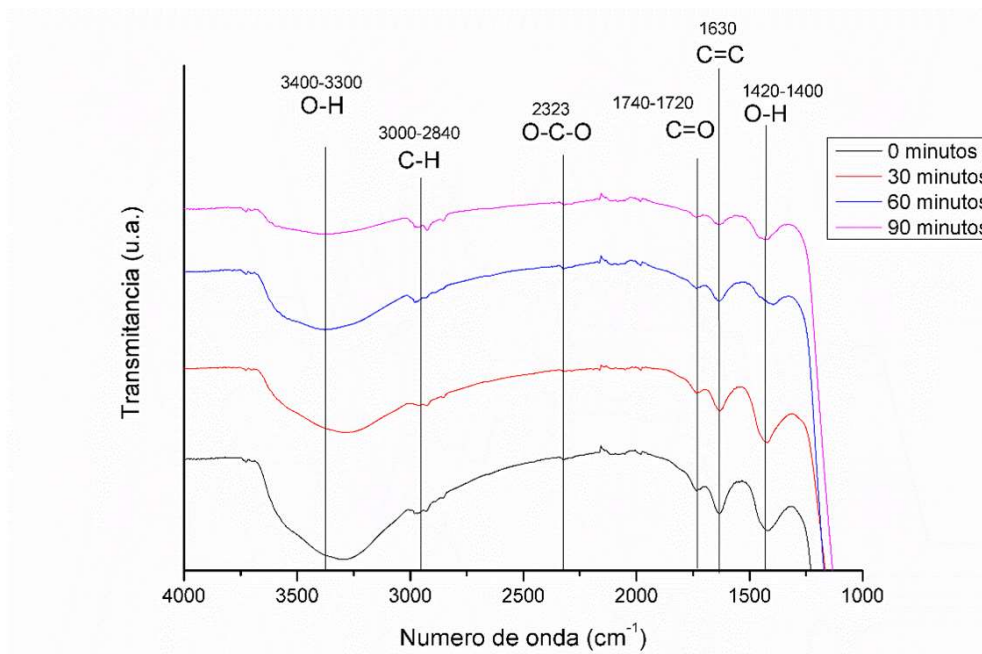


Figura 5.6 Espectro característico de FTIR de un GO irradiado por láser pulsado en nanosegundos a $\lambda= 1064 \text{ nm}$

En el óxido de grafeno se observan de forma característica las bandas de grupos hidroxilos(O-H), carbonilos(C=O) y los carboxílicos (COOH). Es decir, son hojuelas de estructuras de tipo grafeno con diferentes especies de oxígeno en la superficie, como se ha mencionado en los capítulos 1 y 2. Contrario a esto, en un óxido de grafeno reducido, la banda de enlace doble de carbono-carbono es la banda más notable, ya que principal objetivo de reducción de óxido de grafeno es reducir los grupos de oxígenos e hidrógeno en la superficie y obtener una estructura similar a un grafeno. Por lo que las bandas principales para analizar en FTIR son: la banda O-H que muestra en $3400-3000\text{ cm}^{-1}$, la banda C=O en $1740-1720\text{ cm}^{-1}$ y la banda C=C en el 1630 cm^{-1} pico. Para estas mediciones los coloides de GO de referencia e irradiados fueron depositados en sustratos de vidrio mediante inmersión y las películas obtenidas fueron medidas. Se eligieron las películas irradiadas durante 30, 60 y 90 minutos. En caso de energía de irradiación alta de 5W o 500 mJ, el tiempo de irradiación máxima fue de 30 minutos. El cambio en estas bandas de grupos funcionales que contienen oxígeno nos puede indicar reducción moderada o total. La gráfica 3.3.2 muestra las relaciones entre las bandas características de espectroscopia FTIR, principalmente la banda C=C, O-H y C=O; relacionando la banda C=C con O-H y C=C con C=O.

La relación de la banda de doble enlace carbono entre la banda hidroxilo representa el nivel de reducción en el material comparando la cantidad de moléculas carbono, oxígeno e hidrógeno. En este caso, el aumento en esta relación representa mayor reducción eliminando las moléculas de oxígeno e hidrógeno. En las figuras 5.7 A, B y C se muestra la relación de entre las intensidades O-H y C=C, así como, entre C=O y C=C para las diferentes condiciones estudiadas.

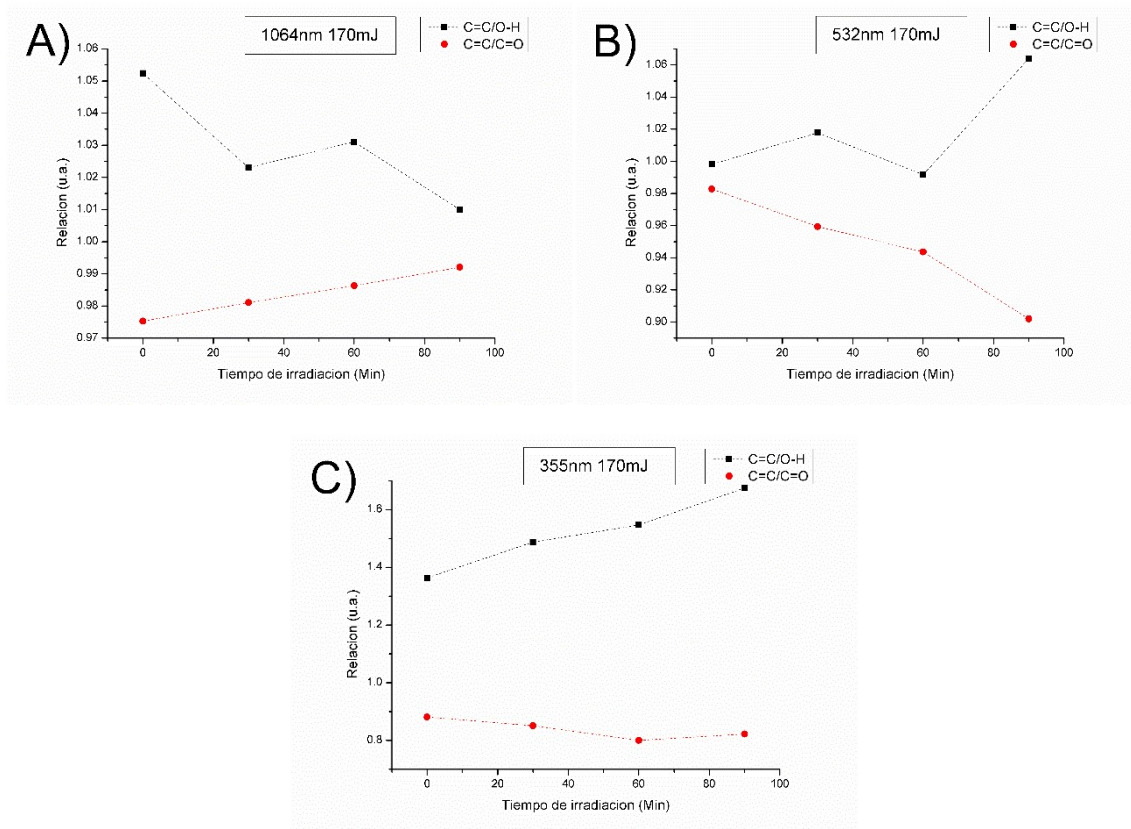


Figura 5.7. Relaciones en bandas características de espectroscopia FTIR respecto al tiempo para las diferentes longitudes de onda estudiadas como función de tiempo.

Se muestra que, tanto la irradiación con la longitud de onda de 1064 nm y 532 nm muestra una oscilación en la relación de C=C / O-H, es decir, el material sufre tanto como la reducción y la oxidación respecto al tiempo. Aquí se propone que, este fenómeno es causado debido a que las hojuelas de óxido de grafeno sufren la reducción y el rompimiento por la irradiación de laser, y al disminuir su tamaño por el rompimiento, esto adquiere mayor área para que las moléculas de oxígeno e hidrógeno se adhiera al material, causando una oxidación. En el caso de la irradiación con la longitud de onda de 355 nm no se muestra este fenómeno, sino un aumento respecto al tiempo. Esto coincide con lo observado con las bandas de absorción estudiadas en el espectro de absorbancia por UV-Vis.

La relación de la banda de doble enlace de carbono con grupos carbonilos puede relacionarse con la alteración estructural de material recuperando los carbonos con la estructura sp^2 . El óxido de grafeno puede ser alterado en su estructura durante la eliminación de las moléculas de oxígenos e hidrógenos, causando el cambio en las propiedades optoelectrónicas, ya que, como se mencionó en la sección anterior, la irradiación causa reducción fototérmica como fotoquímica.

Con esta relación se puede observar que la irradiación con 532 nm afecta de manera notable la estructura y la relación C=C / O-H. Esto coincide con lo observado en los espectros UV-Vis. Lo que da más elementos para considerar la hipótesis de que a esa longitud de onda se genera el rompimiento de la hojuela de óxido de grafeno y modificación de su estructura.

Respecto a la irradiación de 1064 nm y 355nm, la irradiación con la longitud de onda de 1064 nm muestra la recuperación de la estructura sp^2 , pero al mismo tiempo causa la destrucción de hojuelas de óxido de grafeno. Opuesto a esto, la irradiación con 355 nm garantiza la reducción mediante la eliminación de las moléculas de oxígeno e hidrogeno, pero sin alterar de manera significativa la estructura. Esta información puede visualizarse en los diagramas de barra de las figuras 5.8. Los resultados obtenidos son consistentes con lo observado en UV-Vis.

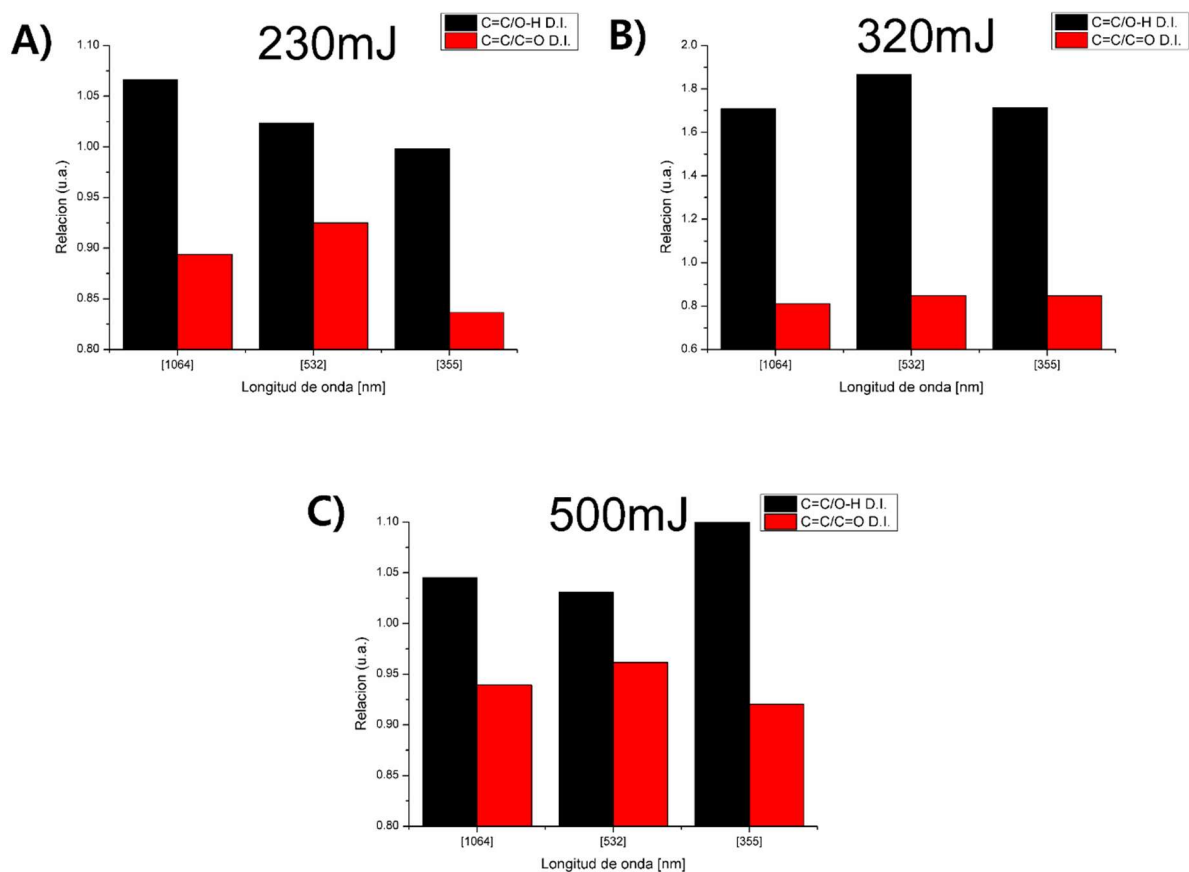


Figura 5.8. Relaciones en bandas características de espectroscopia FTIR respecto a la energía. A) 230 mJ B) 320 mJ C) 500 mJ (5W) de potencia.

Como se puede observar en la figura 5.8, la relación de C=C / C=O no muestra cambios significativos respecto a la energía de irradiación, sin embargo, se observa que la relación de C=C / O-H muestra mayor aumento con la irradiación de 320 mJ de energía.

5.4 Espectroscopia Raman

Para el análisis estructural de óxido de grafeno, se analizaron los espectros Raman de los coloides antes y después de irradiar. Para el análisis de espectroscopia Raman de un material de carbono, principalmente se observan las bandas D y G. La banda D, que se presenta alrededor de $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$, se corresponde a la banda producida por la simetría fonónica A_{1g} o también conocido como modo vibratorio “de respiración” de los anillos aromáticos, y está asociado al desorden estructural de los anillos [83], [84]. A diferencia de esto, la banda G, la cual su nombre proviene de palabra inglés “graphite”, es asociada con la simetría E_{2g} que se muestra igualmente en los materiales de carbono, que corresponde al modo vibracional de estiramiento de $C=C$, presentado alrededor en $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ [83], [84]. Además, en los nanomateriales de carbono, se presenta otro pico alrededor de $\sim 2750 \text{ cm}^{-1}$, llamada la banda 2D, que se asocia con el número de capas de hojuelas de óxido de grafeno. Esta banda se amplía mientras el material tenga un número menor de capas. En la figura 5.9 se muestra un espectro Raman característico de este tipo de sistemas obtenido de un coloide irradiado de GO y depositado sobre vidrio en forma de película por goteo o “drop casting”.

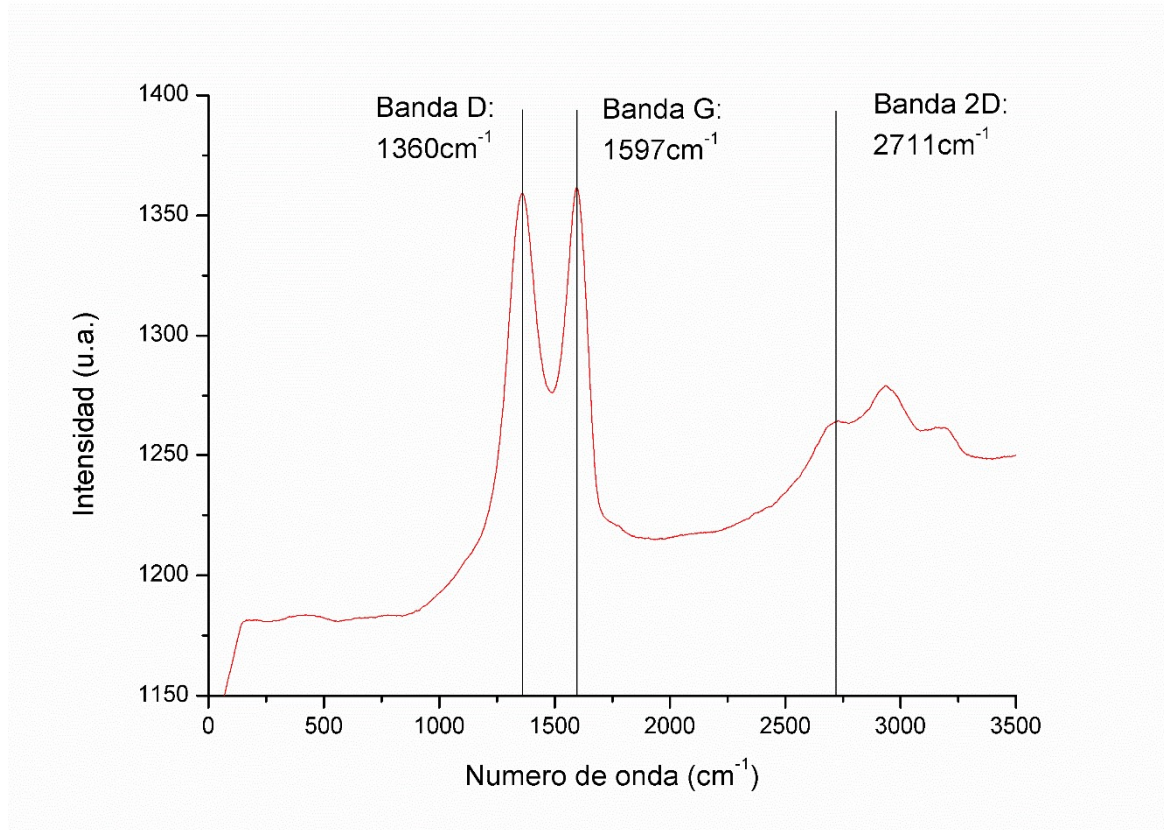


Figura 5.9. Espectro Raman característico de óxido de grafeno de las películas irradiadas con un laser de 1064nm con la potencia de 500 mJ (5 W).

Para un análisis más detallado de los espectros obtenidos de las muestras antes de ser irradiadas y con los parámetros estudiados, se realiza el análisis de las bandas de segundo orden mediante el ajuste de las figuras lorentzianas. Algunas de las bandas que se obtienen mediante el ajuste son D*, D', D+G, 2G, y entre otros. Para este estudio, se analizará principalmente, la relación de la banda D+G y la banda D para relacionarlo con el grado de reducción, tener un mayor conocimiento de su posible estructura y predeterminar las propiedades electrónicas del material [9]. Esta relación como se menciona en el capítulo 2, se obtiene al determinar el valor de la intensidad en el espectro y sacar la relación de intensidad de la banda D con respecto a la banda G.

La razón de I_D/I_G es un factor muy importante para determinar el nivel de reducción de óxido de grafeno, ya que se asocia el defecto que se muestra en la estructura y los enlaces de carbonos dobles. Mientras este factor sea menor a 1, se suele considerar que ese material es “perfecto”, es decir, que sea un material que muestra ningún defecto y que este formado puramente con carbono su estructura.

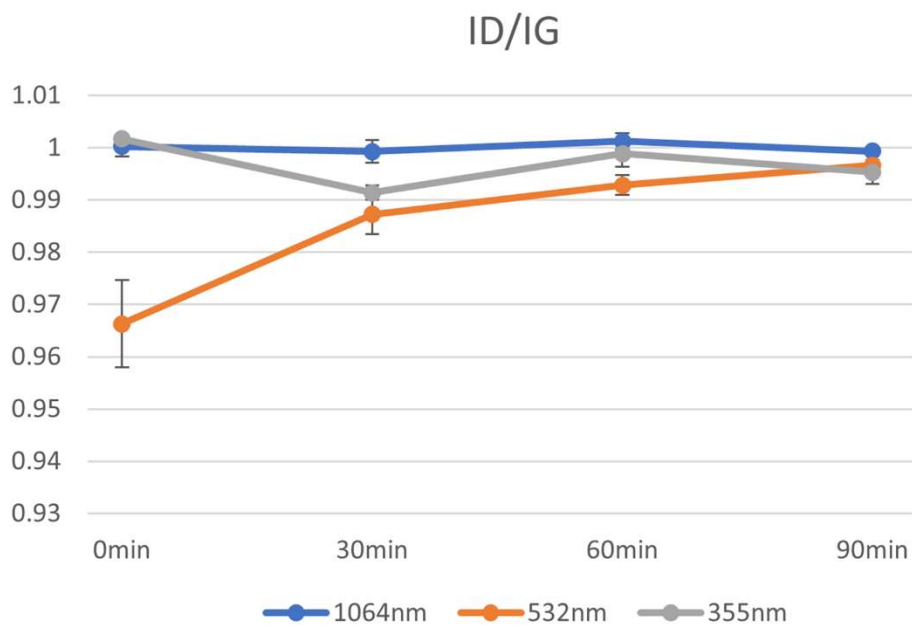


Figura 5.10. La razón I_D/I_G de la espectroscopia Raman respecto a la longitud de onda de laser.

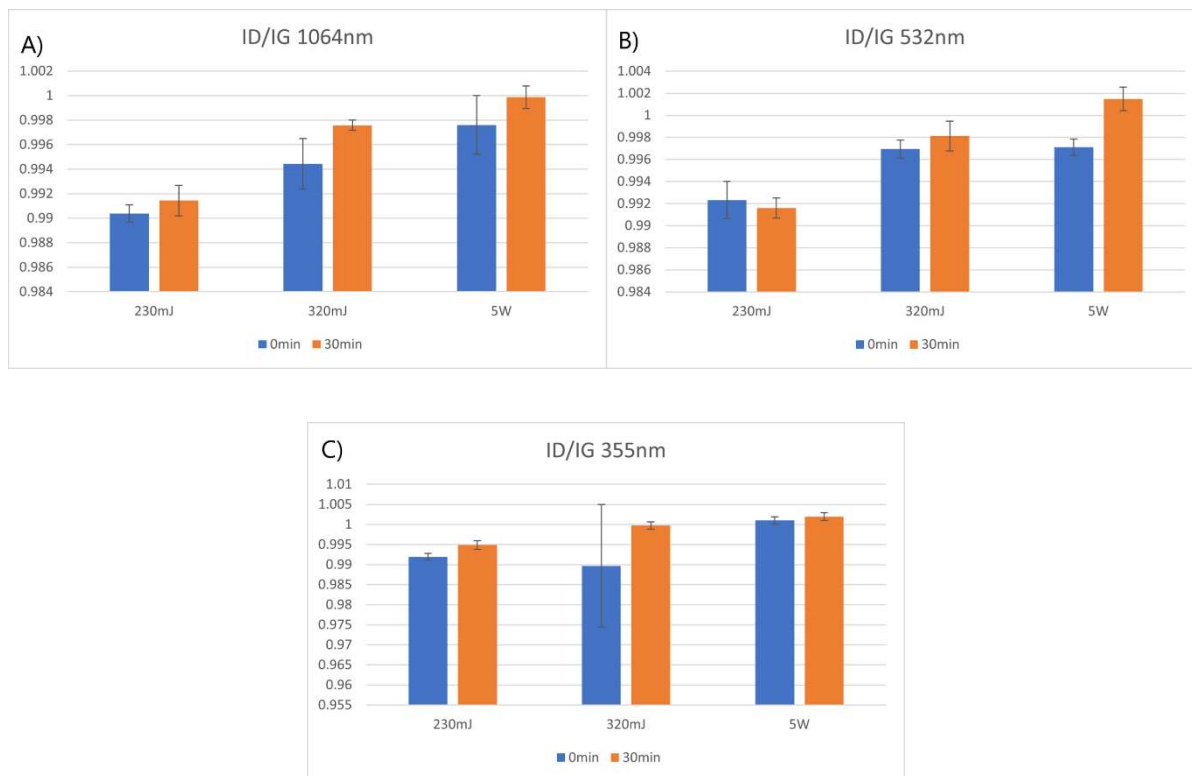


Figura 5.11 La razón ID/IG de la espectroscopia Raman respecto a la energía de laser. A) 1064 nm B) 532 nm C) 355 nm

En la figura 5.10 se muestra la razón de I_D/I_G de las muestras obtenidas durante este estudio. Se puede observar que aumente la energía, el tiempo o la longitud de onda, este índice tiende a crecer hacia 1. El pico de la banda D se presenta en $1355\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ y la banda G se presenta en $1595\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$. El aumento de la razón I_D/I_G nos indica que la irradiación de laser está causando un fenómeno destructivo en la estructura de óxido de grafeno. Esto es un fenómeno normal ya que el efecto fotoreducción de laser elimina las moléculas de oxígeno y de hidrogeno, y esto se refleja esto como el aumento en la razón I_D/I_G .

Esto también se refleja en el cambio de las intensidades de los dos picos. Mientras mayor intensidad de la energía de laser y mayor tiempo irradiado, las intensidades de los dos picos fueron disminuyendo. A nuestro conocimiento, esto está asociado con el número de capas de los materiales y el tamaño de las hojuelas del material [85]. Por lo que se asume que la

irradiación está realizando destrucción de las hojuelas de óxido de grafeno, y esto posteriormente se explorará en el análisis de microscopia.

A parte de la razón I_D/I_G , las bandas 2D y D+G también juega un papel importante para el análisis de las propiedades físicas de óxido de grafeno reducido. En el trabajo reciente de Ma. B., Rodríguez et al [84], se ha demostrado la correlación entre la razón del área de la banda D+G y la banda D y la conductividad de material, causado por grado de reducción de material y el desorden causado por el proceso de reducción.

En este estudio, no se ha observado un cambio notorio en la banda 2D y la banda D+G, con el cambio de la longitud de onda o la energía de laser. Sin embargo, se ha mostrado que, en la irradiación de 30 minutos y 90 minutos, para todas las longitudes de onda estudiadas, se observa un incremento en las bandas relacionadas con el comportamiento de un material bidimensional, como la banda 2D y la banda D+G. En tanto que, en los 0 minutos y 60 minutos de irradiación, se ha observado una razón menor a esto. Estos resultados sugieren que por el tiempo de la irradiación de laser, el efecto de reducción se domina en los minutos 60, y el efecto de destrucción de hojuelas domina durante el minuto 30 y 90, aunque, esta tendencia se observa para todas las longitudes de onda.

5.5 Espectroscopia de fotoluminiscencia

El efecto de reducción no solamente afecta la propiedad electrónica de óxido de grafeno, sino también sus propiedades ópticas. En los resultados de espectroscopía UV-Vis se mostraban cambios más notorios para las condiciones de 532 nm con 320 mJ de energía y 500 mJ (5 W) de potencia. Estos cambios también implicaban una diferencia en la cantidad especies de oxígeno presente como se observa en los espectros obtenidos mediante FTIR-ATR. Sin embargo, esa diferencia no es tan significativa como para mencionar una reducción notable del óxido de grafeno. Mediante espectroscopía Raman observamos algunos cambios estructurales derivados de la pérdida, aunque pequeña de algunas especies de oxígeno, principalmente de grupos OH y para condiciones de irradiación de 90 minutos y en especial irradiación a 355 nm se observa una modificación estructural. Estos cambios, en conjunto pueden modificar otras propiedades ópticas como la fotoluminiscencia, una propiedad que puede relacionarse con la brecha prohibida o “band gap” de este material.

Dado que en esta tesis se evalúa el potencial de este material irradiado para su uso en microfluídica es importante recordar que muchas aplicaciones en sistemas “lab on a chip” basados en microfluídica se relacionan con sensores que usan fotoluminiscencia. Por lo tanto, es de interés estudiar la respuesta fotoluminiscente para las diferentes condiciones usadas. Estas mediciones se llevaron a cabo en las soluciones coloidales antes y después de irradiar. Durante esta medición, se ha utilizado una longitud de onda de excitación de 325nm de laser, lo que corresponde a la luz UV.

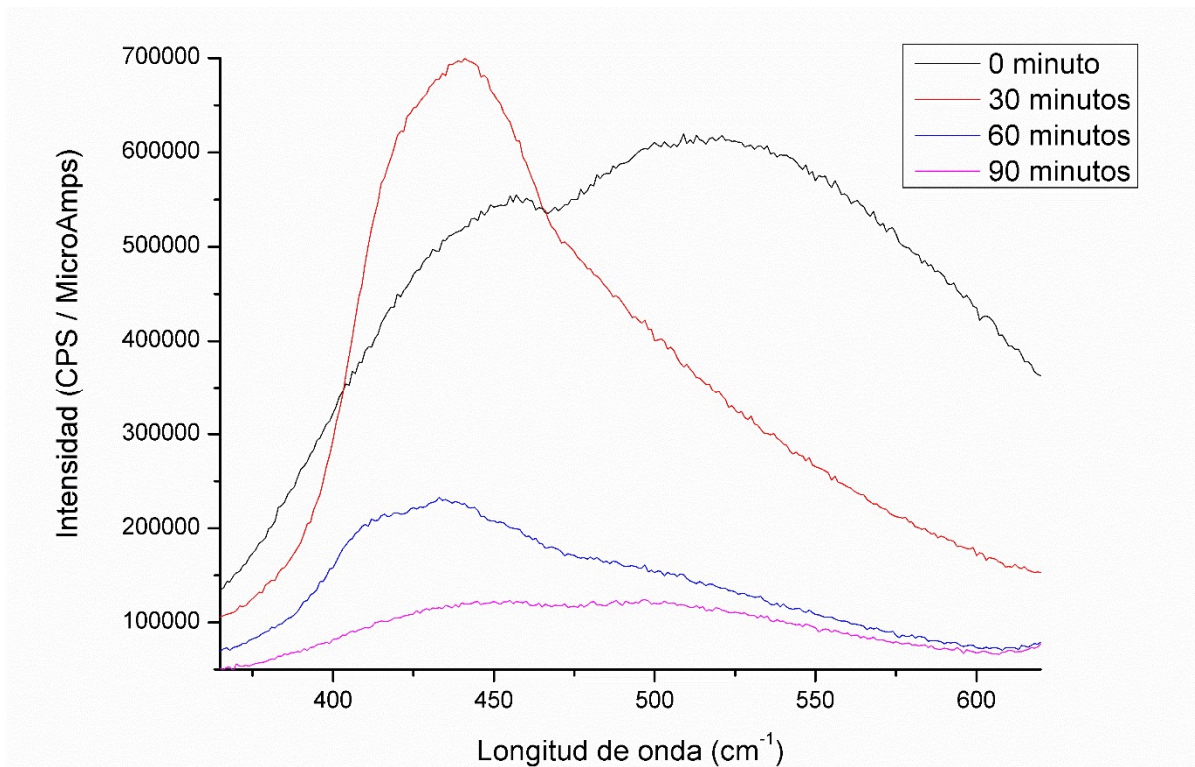


Figura 5.12. Espectroscopia PL de GO irradiado con una longitud de onda de 532nm con 230mJ de energía respecto a tiempo de reducción

Como se muestra en la figura 5.12., mientras la reducción se lleva a cabo en el material, la gráfica de espectro muestra un desplazamiento hacia la izquierda significando la disminución de la longitud de onda.

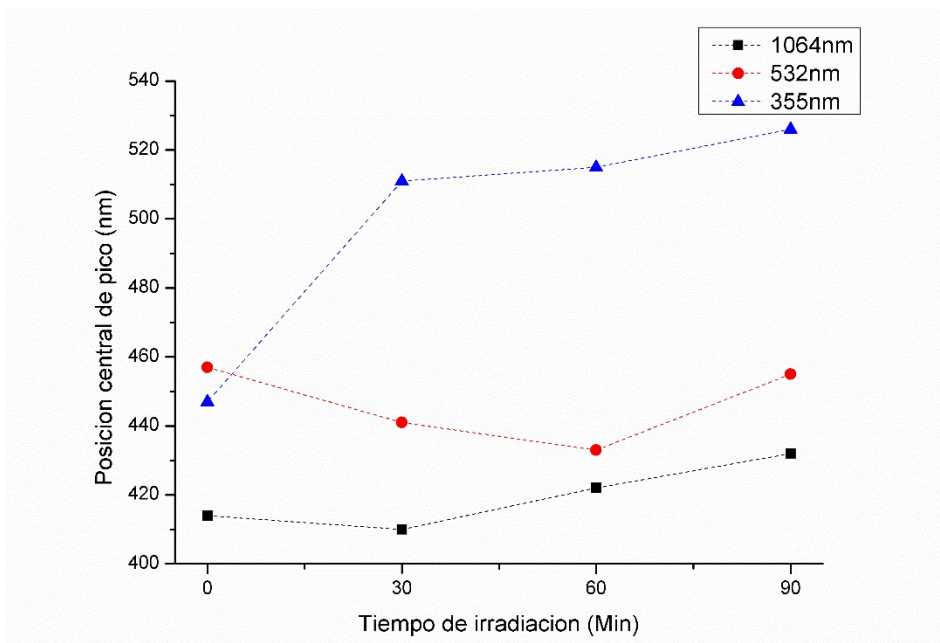


Figura 5.13. Cambio de pico centrado a X longitud de onda en función del tiempo de irradiación.

En la figura 5.13. se muestra las gráficas sobre el cambio de pico de los espectros de fotoluminiscencia. En general, en el minuto 60 se ha observado el mayor cambio respecto al espectro original. Este fenómeno se ha observado también en la espectroscopia Raman, presentando una mayor eficiencia de reducción en el minuto 60. Al igual que las otras espectroscopias, al mayor tiempo de irradiación, el efecto de reducción es dominado por el efecto de rompimiento de hojuelas. Además, se ha encontrado casos en donde el espectro muestra dos picos en aproximadamente $\sim 430\text{nm}$ y $\sim 520\text{nm}$. Estos resultados sugieren que la muestra que se utilizó para la medición contiene algunas hojuelas de GO con reducción moderada y una hojuela original de óxido de grafeno.

	230mJ	320mJ	500mJ(5W)
1064nm	11	78	-1
532nm	77	7	3
355nm	-8	22	4

Figura 5.14 Tabla de cambio de pico medido a tal longitud de onda del espectro de fotoluminiscencia respecto a la longitud de onda y la energía de láser. Los valores negativos corresponden a corrimientos de pico central de emisión a longitudes de onda menores.

En la figura 5.14 se muestra la diferencia entre el pico del espectro de fotoluminiscencia original de óxido de grafeno y el espectro después la irradiación laser.

En algunos casos se muestra un numero negativo, esto significa que el pico se ha presentado un corrimiento positivo o desplazamiento al rojo, es decir, se ha mostrado un efecto de oxidación, que, según la hipótesis que se ha planteado en esta tesis, es causado por el rompimiento de hojuelas y la posterior unión de grupos funcionales con oxígeno que se encuentran en el solvente del coloide.

Según la figura 5.14, a la mayor energía de irradiación de 500 mJ, no se ha observado un cambio notable en la propiedad óptica de fotoluminiscencia, al igual que el caso de una longitud de onda de 355 nm. Este fenómeno es debido a que, a la mayor energía, el efecto de termoreducción y rompimiento de hojuelas es dominante al efecto de fotoreducción. Por el contrario, para los otros parámetros de energía de 230 mJ y 320 mJ con longitud de onda de 1064 nm y 532 nm, los valores de pico central de bandas de emisión nos permiten observar que, el efecto de fotoreducción es dominante a los otros efectos. Al presentar fotoluminiscencia todos los coloides usados los irradiados y los no irradiados pueden ser usados para aplicaciones de sensado basado en fotoluminiscencia. Además, se observa que puede sintonizarse la longitud de onda de emisión, de acuerdo con los parámetros de irradiación usados. Por ejemplo, si fuera deseable para la aplicación en microfluídica un coloide de óxido de grafeno con emisión en el

visible cercana a 500 nm sería posible usar 355 nm de longitud de onda, 170mJ de energía y 90 minutos de irradiación, en tanto si fuera requerida para la una aplicación una emisión cercana a 400 nm se podría usar un coloide irradiado a 1064 nm, 170 mJ de energía y 30 minutos. Además de confirmar la hipótesis de la pérdida de especies de OH y el rompimiento de las hojuelas para algunas condiciones, esta caracterización nos permite observar que es posible sintonizar la fotoluminiscencia a longitudes de onda entre 400 y 500 nm de acuerdo con las condiciones de irradiación. Por lo tanto, estos coloides de GO irradiados podrían ser usados en sensores microfluídicos basados en fotoluminiscencia o para FRET (transferencia por resonancia de energía) que también es usado a modo de interruptor de luminiscencia como método de detección de especies moleculares y biológicas. [86]

5.6.-Morfología de las hojuelas de GO mediante microscopia TEM

Para el estudio de la morfología de las hojuelas de GO, se ha llevado a cabo sesiones de microscopia TEM. Las imágenes obtenidas se muestran en la figura 5.15.

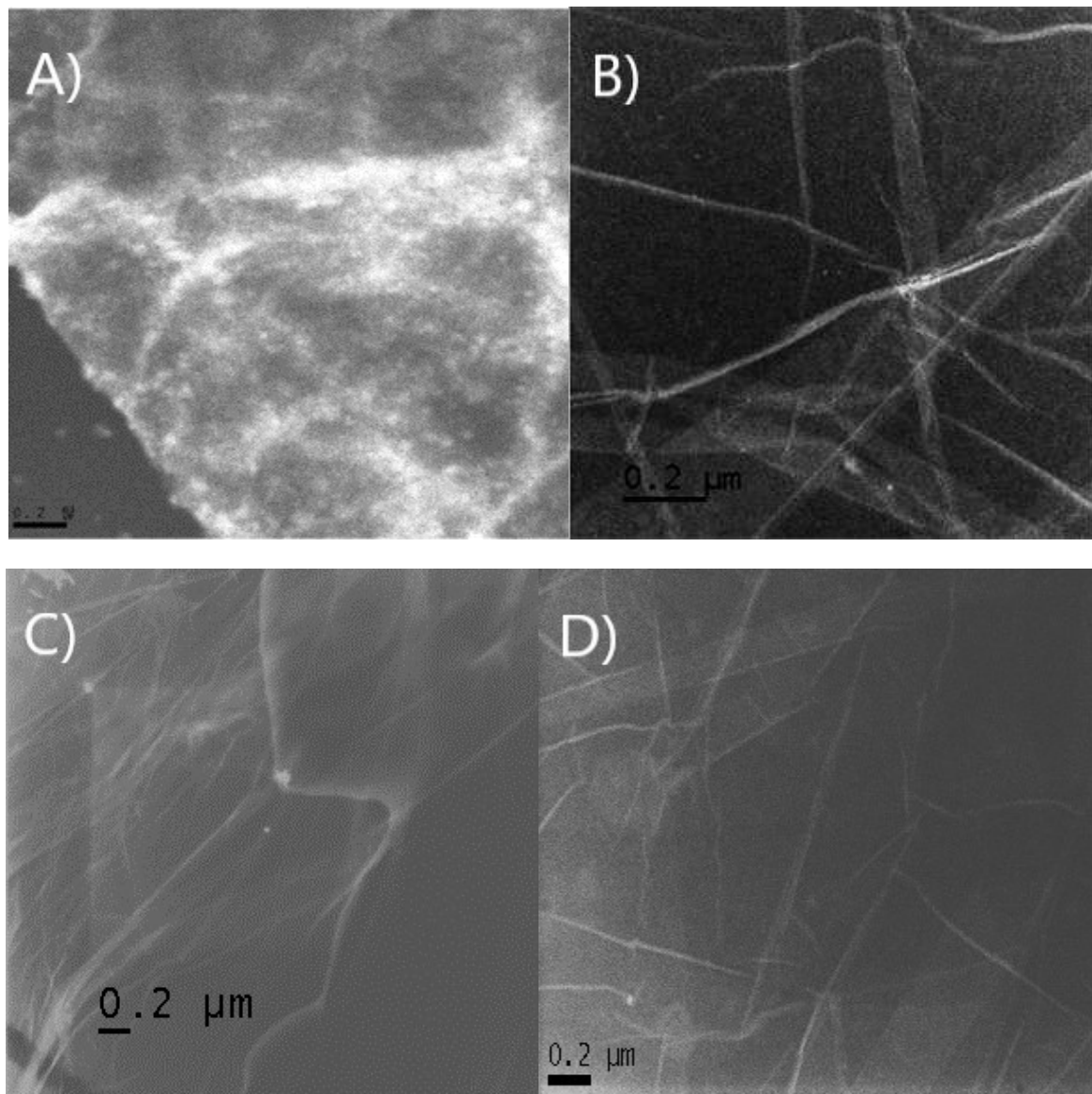


Figura 5.15. Imágenes obtenidas desde la microscopia TEM de las películas delgadas de GO. A) GO inicial B) GO irradiado con 1064nm C) GO irradiado con 532nm D) GO irradiado con 355nm.

En las figuras 5.15 se puede observar cómo desde una hojuela grande en el óxido de grafeno inicial se cambia de forma a una nanofibra. Esta formación de fibra se ha realizado mayor medida con la irradiación de longitud de onda de 1064 nm y 355 nm. Ya se había discutido sobre la formación de los nanomateriales como nanolistones desde la coloide de óxido de grafeno con irradiación de longitud de onda de 405 nm [81], [82], por lo que, se habría esperado una formación similar a ella con la irradiación de 355nm. Pero la formación en longitud de onda de 1064 nm es un fenómeno no esperado ya que el láser de 1064 nm el efecto de termoreducción es dominante. Este es un resultado de interés que puede abordarse en un trabajo futuro como una condición de post tratamiento de coloides de GO para obtener nanofibras.

Una vez caracterizados los coloides, antes y después de irradiar, se hicieron depósitos de película y se caracterizaron algunas de sus propiedades de interés como morfología y ángulo de contacto.

5.7. Microscopía AFM para películas de GO

En la figura 5.16 se muestran imágenes de la superficie de películas depositadas sobre vidrio. Lo anterior debido a que la dureza del vidrio facilitaba las mediciones por AFM.

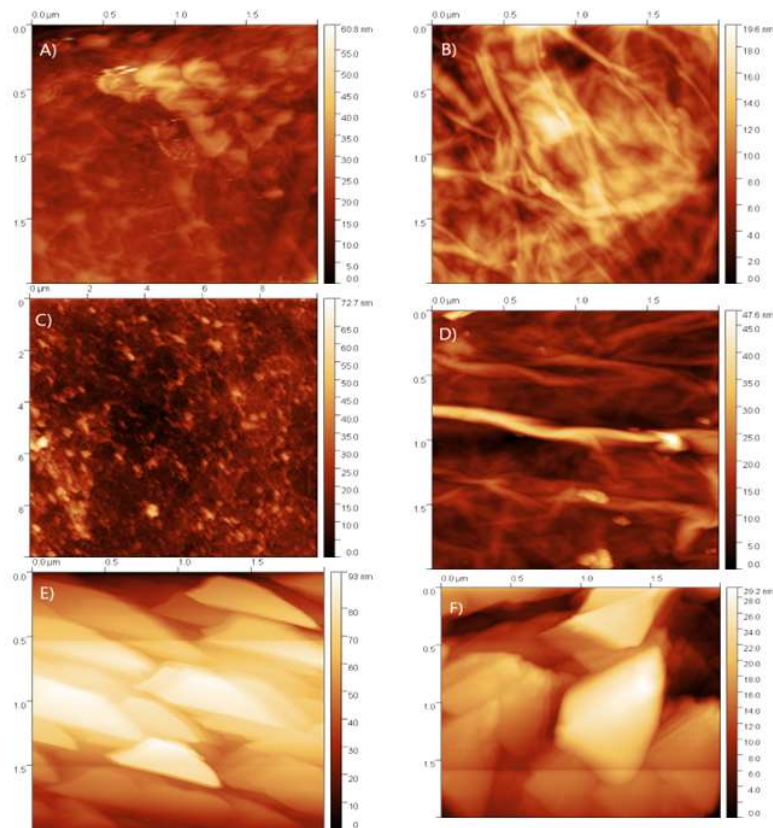


Figura 5.16. Imágenes de AFM de $2 \times 2 \mu$ de la superficie de películas delgadas de GO. A) Coloide sin irradiar (referencia para el posterior tratamiento de 1064 nm), B) 1064 nm irradiado. C) Coloide sin irradiar D) 532 nm irradiado. E) Coloide sin irradiar (referencia para el posterior de 355 nm), F) 355 nm irradiado.

En la figura 5.16 se puede observar que las películas depositadas con coloides de GO después de irradiación son menos rugosas. En las imágenes se presenta la formación de las nanofibras con un diámetro de 1nm o inferior para las películas depositadas de coloides irradiados a 1064 y 532 nm. Lo anterior coincide con lo observado por TEM en lo relacionado con coloides irradiados a 1064 nm,

5.8. Ángulo de contacto

El óxido de grafeno en estado inicial es un material sumamente hidrofílico. Esto se debe a las moléculas de oxígeno e hidrógeno adherido en los extremos de las hojuelas o. Esto significa que, si se logra reducir suficientemente el GO, puede obtener una propiedad diferente al de estado inicial, siendo un material hidrofóbico. Con ello puede ser usado en distintos grados de reducción de acuerdo con las necesidades reológicas en un chip microfluídico. En la figura 5.17 se muestra una imagen de una gota de agua sobre una película de GO y la forma en la que fue medido el ángulo de contacto.

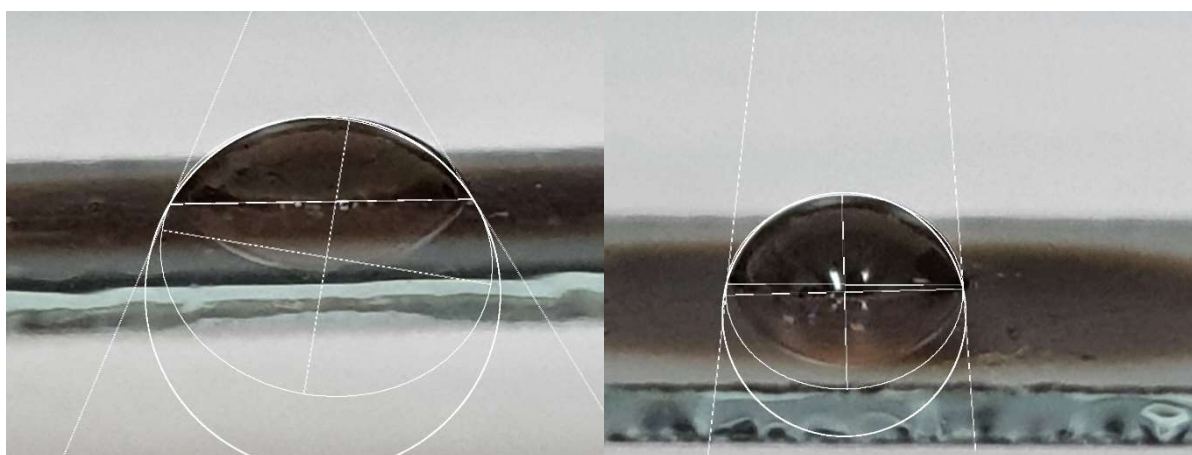


Figura 5.17. Las gotas de agua sobre la película de GO. (Izquierda) GO de estado inicial. (Derecho) GO irradiado con láser de 1064nm de longitud de onda con 500mJ(5W) de potencia.

Ya que uno de los objetivos principal de este estudio fue la aplicación del oxido de grafeno irradiado con láser en las aplicaciones microfluídicas sobre un sustrato PDMS, la hidrofobicidad de este material es una propiedad muy importante para esta aplicación.

A continuación, en la figura 5.18., se presenta un resumen de los ángulos medidos antes y después de la irradiación. Se puede ver que en la mayoría de las condiciones el ángulo de contacto aumentó excepto para los parámetros de irradiación de 230 mJ y 90 minutos.

	1064nm			532nm			355nm		
	230m J	320m J	500mJ(5 W)	230m J	320m J	500mJ(5 W)	230m J	320m J	500mJ(5 W)
A.I.*	30.1	38.8	58.6	40.6	48.2	59	36.7	52.8	58
D.I.**	45.8	50.7	75.8	38.8	54.1	67.6	43.1	37.2	65
Dif.**	15.7	11.9	17.2	-1.8	5.9	8.6	6.4	-15.6	7
*									

Figura 5.18. Ángulo de contacto de las películas delgadas de GO sobre vidrio para las diferentes condiciones de irradiación estudiadas de longitud de onda y energía, antes y después de irradiados para X tiempo.

*Antes de irradiación

**Después de irradiación

*** El tiempo de irradiación fue de 90 minutos para 230mJ y 320mJ, y 30 minutos para 500mJ(5W).

Mientras tenga un mayor ángulo de contacto indica que ese material tiene mayor hidrofobicidad. Como habíamos observado en la espectroscopia UV-Vis, la irradiación con la longitud de onda de 1064nm muestra el índice más alto de desoxigenación de entre las condiciones estudiadas, y esto hace que el material tenga mayor hidrofobicidad.

En las otras longitudes de onda muestra un ligero aumento en el ángulo de contacto excepto el caso de 355nm de longitud de onda con 320 mJ de energía. Esto coincide con los estudios anteriores, en donde se observa que, otro efecto de láser como el rompimiento de varias hojuelas y la integración de grupos funcionales que contienen oxígeno predomina al efecto de reducción.

5.9.-Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas del GO son de particular interés en este trabajo de investigación. Esto debido a que el grafeno tiene su fama por su excelente propiedad como conductor, a diferencia de esto, el GO tiene una alta resistividad debido a los defectos en la estructura cristalina causadas por los átomos de oxígeno e hidrógeno, y los defectos físicos causados durante la exfoliación mediante la reacción exotérmica de síntesis, sin embargo al reducir o quitar especies de oxígeno del GO es posible obtener GO reducido a distintos grados hasta rGO lo que modifica su resistividad de forma que puede con un mismo elemento obtenerse diferentes valores de resistividad. Como se mencionó en el capítulo se llevó a cabo el estudio de la propiedad eléctrica de GO mediante el método de la prueba de cuatro puntas, obteniendo la curva de corriente-voltaje.

Al inicio se ha realizado este estudio mediante el método de van der Pauw. Sin embargo, debido a su alta resistividad, no se ha logrado de obtener el resultado de medición, por lo que se ha decidido el cambio de método. Las curvas corriente /voltaje IV, se muestran en las figuras 5.19.

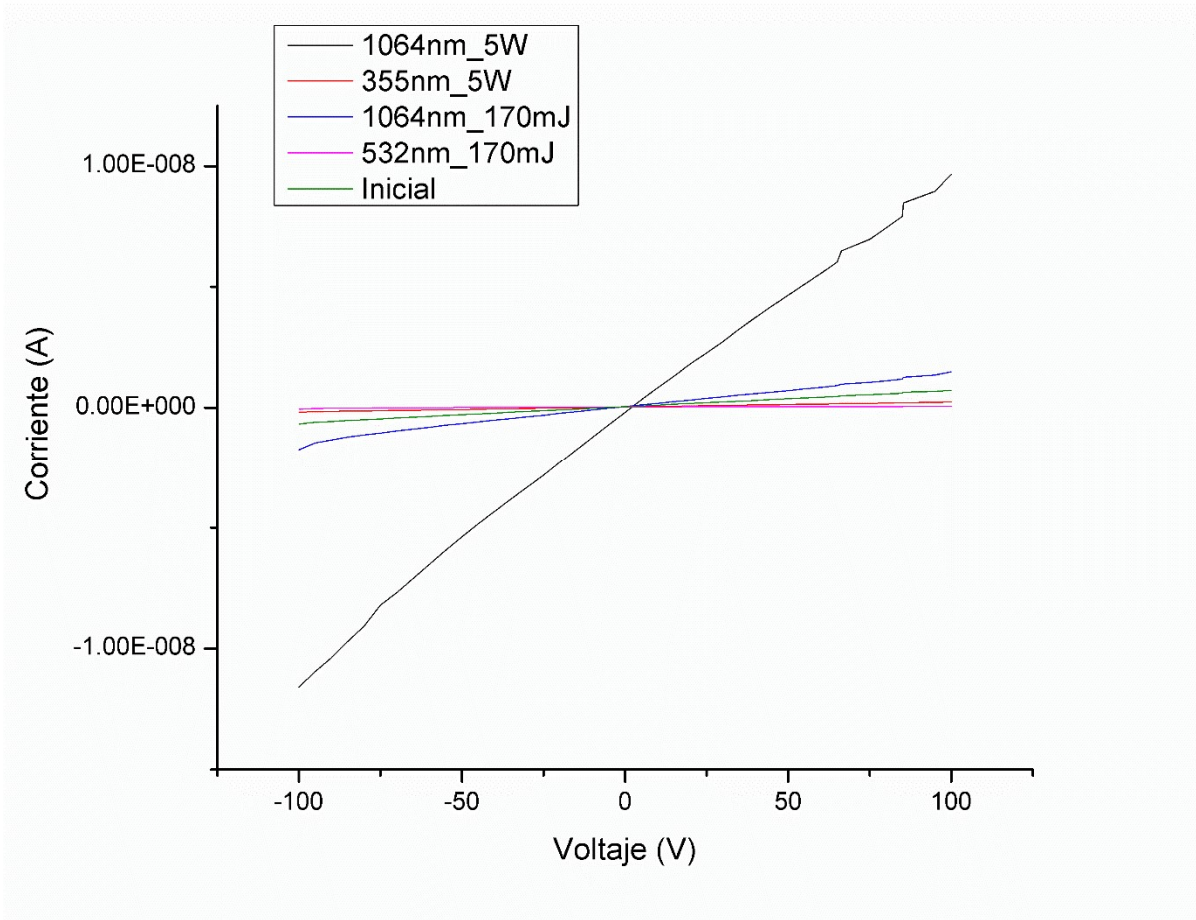


Figura 5.19. Diagrama de curva I-V de la película de GO obtenida mediante la prueba de cuatro puntas.

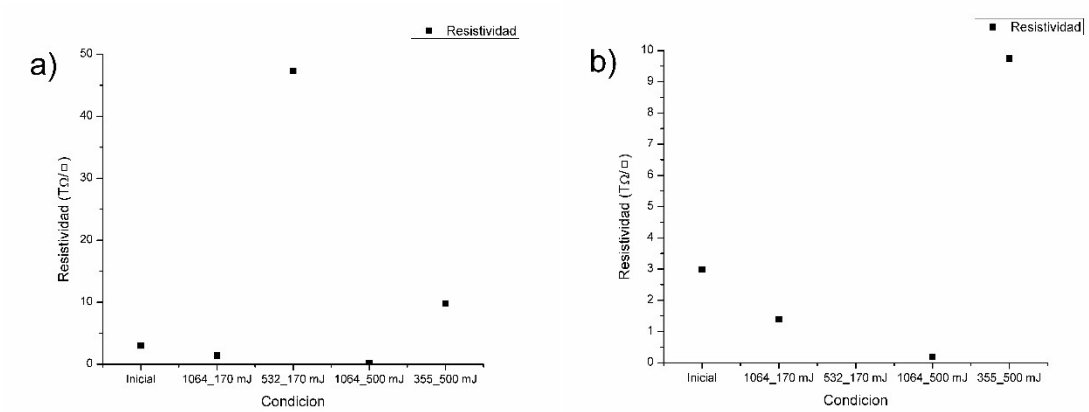


Figura 5.20. Resistividad de la película delgada de GO. a) Resistividad de las muestras de 0 a 50 Tohm/sq.

b) Resistividad de las muestras de 0 a 10 Tohm/sq.

La resistividad del PDMS es de $4 \times 10^{13} \Omega\text{m}$ [87], ya que es un polímero aislante. La deposición de la película delgada de GO ha reducido ligeramente la resistividad de sustrato, pero la irradiación del GO en ninguna de las condiciones estudiadas ha presentado reducción de forma que se obtenga rGO.

El resultado de la medición de propiedad eléctrica coincide con la cantidad de grupos hidroxilos que contiene en el material estudiada. Los otros estudios no presentan una coincidencia mas que la espectroscopia FTIR. Esto significa que la estructura cristalina representada con la cantidad de estructura sp^3 y sp^2 , y los enlaces de los grupos hidroxilos O-H que contiene en el material son los factores principales que alteran la propiedad eléctrica de óxido de grafeno.

Lo anterior, se ha observado por distintas metodologías de caracterización. Si bien los valores de resistividad no disminuyeron como era deseable, es posible usar el GO obtenido para depositar en zonas específicas de un chip de microfluidica y usarlo como sensor capacitivo. Lo anterior tendría la ventaja adicional que al preservar cierta cantidad de grupos funcionales de oxígeno puede ser fácil funcionalizarla es decir pegarle moléculas sonda o biomoléculas que faciliten la detección.

Capítulo 6. Conclusión

Se ha realizado el estudio de óxido de grafeno irradiado con láser para modificar propiedades ópticas, electrónicas, de hidrofobicidad y superficie, con la finalidad de estudiar su viabilidad de aplicación para la construcción de dispositivos microfluídicos de PDMS para el sistema BioMEMS.

Mediante los resultados de estudio de estructuras como espectroscopia UV-Vis, FTIR-ATR y Raman, se ha demostrado que existe una ligera reducción de óxido de grafeno, incluyendo el cambio de estructura cristalina de sp^2 a sp^3 y eliminación de grupos hidroxilos O-H. La condición que presentó mayor reducción fue: 1064 nm.

La irradiación de laser en el coloide de óxido de grafeno ha causado una ligera alteración en su propiedad de óptica de emisión de luminiscencia, demostrada por el estudio de espectroscopia fotoluminiscencia. Con una energía de irradiación en un intervalo de 230-500 mJ, para las 3 longitudes de onda de incidencia estudiadas, causa un cambio en la propiedad de brecha óptica o "band gap".

Las hojuelas de óxido de grafeno en el coloide sufren un cambio morfológico al ser irradiado por el láser, promoviendo el rompimiento de hojuelas, y en algunas hojuelas del coloide promoviendo la formación de fibras, similares a algunas reportadas para fibra de grafeno. Este fenómeno fue observado con una irradiación de un láser pulsados en nanosegundos con una longitud de onda cerca de 405nm y con una energía alta ($>300\text{mJ}$).

Sin embargo, al no obtenerse la completa reducción del GO en ninguna de las condiciones analizadas, no se observa una reducción drástica, y la película es resistiva.

Por la ligera reducción de óxido de grafeno y la eliminación de los grupos hidroxilos, se ha logrado cambiar las propiedades físicas como la hidrofobicidad y la propiedad eléctrica. Debido a la polaridad que tiene el óxido de grafeno reducido, el material se ha convertido ligeramente hidrofóbico, lo que originalmente era hidrofílico.

Por último, con la eliminación de grupos hidroxilos y la recuperación de estructura sp^3 se ha logrado disminuir la resistividad de material en forma de película delgada. Sin embargo, debido a la resistividad original de material, no se ha convertido en un material suficientemente conductivo.

Finalmente, la hipótesis de que sería posible reducir el GO con los parámetros de irradiación estudiados se cumplió parcialmente. Las condiciones de reducción parcial fueron: 230 mJ con tiempo de irradiación no mayor a 120 minutos. Por otro lado, se demostró que propiedades estructurales, de hidrofobicidad y luminiscencia puede ser sintonizadas al modificar los parámetros de irradiación lo que confirma su potencial de uso sobre PDMS para microfluídica. En particular las propiedades electrónicas plantean que mediante depósito sería posible incorporar el GO irradiado para microfluídica y un esquema de detección por luminiscencia o capacitivo.

Referencias

- [1] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, and L. Jie, "Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 26, pp. 15328–15345, 2020, doi: 10.1039/D0RA01068E.
- [2] "Allotropes of carbon." https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diamond_and_graphite2.jpg
- [3] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat Mater*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
- [4] C. Hontoria-Lucas, A. J. López-Peinado, J. de D. López-González, M. L. Rojas-Cervantes, and R. M. Martín-Aranda, "Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization," *Carbon N Y*, vol. 33, no. 11, pp. 1585–1592, 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00120-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00120-3).
- [5] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, and P. M. Ajayan, "New insights into the structure and reduction of graphite oxide," *Nat Chem*, vol. 1, no. 5, pp. 403–408, 2009, doi: 10.1038/nchem.281.
- [6] S. Stankovich *et al.*, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon N Y*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
- [7] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, "Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells," *Nano Lett*, vol. 8, no. 1, pp. 323–327, Jan. 2008, doi: 10.1021/nl072838r.
- [8] S. Gilje, S. Dubin, A. Badakhshan, J. Farrar, Stephen. A. Danczyk, and R. B. Kaner, "Photothermal Deoxygenation of Graphene Oxide for Patterning and Distributed Ignition Applications," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 419–423, Jan. 2010, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200901902>.
- [9] D. A. Sokolov, K. R. Shepperd, and T. M. Orlando, "Formation of Graphene Features from Direct Laser-Induced Reduction of Graphite Oxide," *J Phys Chem Lett*, vol. 1, no. 18, pp. 2633–2636, Sep. 2010, doi: 10.1021/jz100790y.
- [10] E. Zhang, X. Jia, B. Wang, J. Wang, X. Yu, and B. Lu, "Carbon Dots@rGO Paper as

- Freestanding and Flexible Potassium-Ion Batteries Anode," *Advanced Science*, vol. 7, no. 15, p. 2000470, Aug. 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.202000470>.
- [11] T. X. Tran *et al.*, "Laser-Induced Reduction of Graphene Oxide by Intensity-Modulated Line Beam for Supercapacitor Applications," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 46, pp. 39777–39784, Nov. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b14678.
- [12] N. T. Shelke and B. R. Karche, "Ultraviolet photosensor based on few layered reduced graphene oxide nanosheets," *Appl Surf Sci*, vol. 418, pp. 374–379, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.150>.
- [13] A. Lipatov, A. Varezchnikov, P. Wilson, V. Sysoev, A. Kolmakov, and A. Sinitskii, "Highly selective gas sensor arrays based on thermally reduced graphene oxide," *Nanoscale*, vol. 5, no. 12, pp. 5426–5434, 2013, doi: 10.1039/C3NR00747B.
- [14] G. M. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics," *Nature*, vol. 442, no. 7101, pp. 368–373, 2006, doi: 10.1038/nature05058.
- [15] K. Raj M and S. Chakraborty, "PDMS microfluidics: A mini review," *J Appl Polym Sci*, vol. 137, no. 27, p. 48958, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/app.48958>.
- [16] W. Qian *et al.*, "Polydimethylsiloxane incorporated with reduced graphene oxide (rGO) sheets for wound dressing application: Preparation and characterization," *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 166, pp. 61–71, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.03.008>.
- [17] S. H. Lee, Y. Lee, and J. J. Yoh, "Reduced graphene oxide coated polydimethylsiloxane film as an optoacoustic transmitter for high pressure and high frequency ultrasound generation," *Appl Phys Lett*, vol. 106, no. 8, p. 081911, Feb. 2015, doi: 10.1063/1.4913970.
- [18] Y. Majooni, H. R. Mortaheb, and A. Khodadadi Dizaji, "Enhancement in pervaporative performance of PDMS membrane for separation of styrene from wastewater by hybridizing with reduced graphene oxide," *J Environ Manage*, vol. 261, p. 110189, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110189>.
- [19] G. Rajitha and R. K. Dash, "Optically transparent and high dielectric constant reduced graphene oxide (RGO)-PDMS based flexible composite for wearable and flexible sensors," *Sens Actuators A Phys*, vol. 277, pp. 26–34, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.04.040>.

- [20] A. N. Parvez, M. H. Rahaman, H. C. Kim, and K. K. Ahn, "Optimization of triboelectric energy harvesting from falling water droplet onto wrinkled polydimethylsiloxane-reduced graphene oxide nanocomposite surface," *Compos B Eng*, vol. 174, p. 106923, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106923>.
- [21] M. Panahi-Sarmad and M. Razzaghi-Kashani, "Actuation behavior of PDMS dielectric elastomer composites containing optimized graphene oxide," *Smart Mater Struct*, vol. 27, no. 8, p. 085021, 2018, doi: [10.1088/1361-665X/aacfe6](https://doi.org/10.1088/1361-665X/aacfe6).
- [22] R. Singh, S. Hong, and J. Jang, "Label-free Detection of Influenza Viruses using a Reduced Graphene Oxide-based Electrochemical Immunosensor Integrated with a Microfluidic Platform," *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, p. 42771, 2017, doi: [10.1038/srep42771](https://doi.org/10.1038/srep42771).
- [23] J. Yang, J.-H. Yu, J. Rudi Strickler, W.-J. Chang, and S. Gunasekaran, "Nickel nanoparticle–chitosan-reduced graphene oxide-modified screen-printed electrodes for enzyme-free glucose sensing in portable microfluidic devices," *Biosens Bioelectron*, vol. 47, pp. 530–538, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.03.051>.
- [24] Q. Zhou, Y. Lin, K. Zhang, M. Li, and D. Tang, "Reduced graphene oxide/BiFeO₃ nanohybrids-based signal-on photoelectrochemical sensing system for prostate-specific antigen detection coupling with magnetic microfluidic device," *Biosens Bioelectron*, vol. 101, pp. 146–152, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.10.027>.
- [25] Md. A. Ali *et al.*, "Microfluidic impedimetric sensor for soil nitrate detection using graphene oxide and conductive nanofibers enabled sensing interface," *Sens Actuators B Chem*, vol. 239, pp. 1289–1299, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.101>.
- [26] A. Alazzam and N. Alamoodi, "Microfluidic Devices with Patterned Wettability Using Graphene Oxide for Continuous Liquid–Liquid Two-Phase Separation," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 3, no. 4, pp. 3471–3477, Apr. 2020, doi: [10.1021/acsanm.0c00200](https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00200).
- [27] D. Zhang, B. Gökce, and S. Barcikowski, "Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications," *Chem Rev*, vol. 117, no. 5, pp. 3990–4103, Mar. 2017, doi: [10.1021/acs.chemrev.6b00468](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00468).
- [28] V. Georgakilas *et al.*, "Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications," *Chem Rev*, vol. 116, no. 9, pp. 5464–5519, May 2016, doi: [10.1021/acs.chemrev.5b00620](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00620).
- [29] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, "Structure of Graphite Oxide Revisited," *J*

- Phys Chem B*, vol. 102, no. 23, pp. 4477–4482, Jun. 1998, doi: 10.1021/jp9731821.
- [30] Z. Wang, J. K. Nelson, H. Hillborg, S. Zhao, and L. S. Schadler, "Graphene Oxide Filled Nanocomposite with Novel Electrical and Dielectric Properties," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 23, pp. 3134–3137, Jun. 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201200827>.
- [31] L. Tang *et al.*, "Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets," *J Mater Chem*, vol. 22, no. 12, pp. 5676–5683, 2012, doi: 10.1039/C2JM15944A.
- [32] R. R. Nair *et al.*, "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," *Science (1979)*, vol. 320, no. 5881, p. 1308, Jun. 2008, doi: 10.1126/science.1156965.
- [33] G. Eda *et al.*, "Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 4, pp. 505–509, Jan. 2010, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200901996>.
- [34] J. Shang, L. Ma, J. Li, W. Ai, T. Yu, and G. G. Gurzadyan, "The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide," *Sci Rep*, vol. 2, no. 1, p. 792, 2012, doi: 10.1038/srep00792.
- [35] O. L. Stroyuk, N. S. Andryushina, S. Ya. Kuchmy, and V. D. Pokhodenko, "Photochemical Processes Involving Graphene Oxide," *Theoretical and Experimental Chemistry*, vol. 51, no. 1, pp. 1–29, 2015, doi: 10.1007/s11237-015-9393-y.
- [36] C.-T. Chien *et al.*, "Tunable Photoluminescence from Graphene Oxide," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 27, pp. 6662–6666, Jul. 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201200474>.
- [37] Z. Luo, P. M. Vora, E. J. Mele, A. T. C. Johnson, and J. M. Kikkawa, "Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide," *Appl Phys Lett*, vol. 94, no. 11, p. 111909, Mar. 2009, doi: 10.1063/1.3098358.
- [38] W. S. Jr. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J Am Chem Soc*, vol. 80, no. 6, p. 1339, Mar. 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [39] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, and L. Jie, "Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review," *RSC Adv*, vol. 10, no. 26, pp. 15328–15345, 2020, doi: 10.1039/D0RA01068E.
- [40] B. C. Brodie, "XIII. On the atomic weight of graphite," *Philos Trans R Soc Lond*, vol. 149, pp. 249–259, Jan. 1997, doi: 10.1098/rstl.1859.0013.
- [41] Y. C. Guan, Y. W. Fang, G. C. Lim, H. Y. Zheng, and M. H. Hong, "Fabrication of Laser-

- reduced Graphene Oxide in Liquid Nitrogen Environment," *Sci Rep*, vol. 6, no. 1, p. 28913, 2016, doi: 10.1038/srep28913.
- [42] L. Huang, Y. Liu, L.-C. Ji, Y.-Q. Xie, T. Wang, and W.-Z. Shi, "Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide," *Carbon N Y*, vol. 49, no. 7, pp. 2431–2436, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.01.067>.
- [43] J. H. Chu *et al.*, "Monolithic graphene oxide sheets with controllable composition," *Nat Commun*, vol. 5, no. 1, p. 3383, 2014, doi: 10.1038/ncomms4383.
- [44] E. Ghavidel, A. H. Sari, and D. Dorrani, "Experimental investigation of the effects of different liquid environments on the graphene oxide produced by laser ablation method," *Opt Laser Technol*, vol. 103, pp. 155–162, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.01.034>.
- [45] B. S. de Lima, M. I. B. Bernardi, and V. R. Mastelaro, "Wavelength effect of ns-pulsed radiation on the reduction of graphene oxide," *Appl Surf Sci*, vol. 506, p. 144808, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144808>.
- [46] E. E. Ghadim, N. Rashidi, S. Kimiagar, O. Akhavan, F. Manouchehri, and E. Ghaderi, "Pulsed laser irradiation for environment friendly reduction of graphene oxide suspensions," *Appl Surf Sci*, vol. 301, pp. 183–188, May 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.02.036.
- [47] M. A. Buccheri *et al.*, "Modification of graphene oxide by laser irradiation: a new route to enhance antibacterial activity," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 24, p. 245704, Jun. 2016, doi: 10.1088/0957-4484/27/24/245704.
- [48] S. F. Spanò, G. Isgro, P. Russo, M. E. Fragalà, and G. Compagnini, "Tunable properties of graphene oxide reduced by laser irradiation," *Applied Physics A*, vol. 117, no. 1, pp. 19–23, Oct. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8508-y.
- [49] L. Huang, Y. Liu, L.-C. Ji, Y.-Q. Xie, T. Wang, and W.-Z. Shi, "Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide," *Carbon N Y*, vol. 49, no. 7, pp. 2431–2436, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.01.067.
- [50] J.-L. Chen, X.-P. Yan, K. Meng, and S.-F. Wang, "Graphene Oxide Based Photoinduced Charge Transfer Label-Free Near-Infrared Fluorescent Biosensor for Dopamine," *Anal Chem*, vol. 83, no. 22, pp. 8787–8793, Nov. 2011, doi: 10.1021/ac2023537.
- [51] Z. S. Qian, X. Y. Shan, L. J. Chai, J. J. Ma, J. R. Chen, and H. Feng, "A universal

fluorescence sensing strategy based on biocompatible graphene quantum dots and graphene oxide for the detection of DNA," *Nanoscale*, vol. 6, no. 11, pp. 5671–5674, 2014, doi: 10.1039/C3NR06583A.

- [52] S. He *et al.*, "A fluorescent aptasensor with product-triggered amplification by exonuclease III digestion for highly sensitive ATP detection," *Analytical Methods*, vol. 9, no. 33, pp. 4837–4842, 2017, doi: 10.1039/C7AY01473B.
- [53] J. Liu *et al.*, "Graphene Signal Amplification for Sensitive and Real-Time Fluorescence Anisotropy Detection of Small Molecules," *Anal Chem*, vol. 85, no. 3, pp. 1424–1430, Feb. 2013, doi: 10.1021/ac3023982.
- [54] L. He, Q. Wang, D. Mandler, M. Li, R. Boukherroub, and S. Szunerits, "Detection of folic acid protein in human serum using reduced graphene oxide electrodes modified by folic-acid," *Biosens Bioelectron*, vol. 75, pp. 389–395, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.08.060>.
- [55] E. Senthilkumar *et al.*, "Development of constructed nanoporous graphene-modified electrode for electrical detection of folic acid," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 14, pp. 13488–13496, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01716-z.
- [56] R. Batool *et al.*, "A nanocomposite prepared from magnetite nanoparticles, polyaniline and carboxy-modified graphene oxide for non-enzymatic sensing of glucose," *Microchimica Acta*, vol. 186, no. 5, p. 267, 2019, doi: 10.1007/s00604-019-3364-2.
- [57] J. Du *et al.*, "Novel graphene flowers modified carbon fibers for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid," *Biosens Bioelectron*, vol. 53, pp. 220–224, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.09.064>.
- [58] L. Wang, C. Zhu, L. Han, L. Jin, M. Zhou, and S. Dong, "Label-free, regenerative and sensitive surface plasmon resonance and electrochemical aptasensors based on graphene," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 27, pp. 7794–7796, 2011, doi: 10.1039/C1CC11373A.
- [59] I. Khalil *et al.*, "Graphene oxide and gold nanoparticle based dual platform with short DNA probe for the PCR free DNA biosensing using surface-enhanced Raman scattering," *Biosens Bioelectron*, vol. 131, pp. 214–223, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.02.028>.
- [60] Edinburgh Instruments, "The Beer-Lambert Law." <https://www.edinst.com/blog/the->

beer-lambert-law (accessed Oct. 07, 2022).

- [61] D. F. Swinehart, "The Beer-Lambert Law," *J Chem Educ*, vol. 39, no. 7, p. 333, Jul. 1962, doi: 10.1021/ed039p333.
- [62] Q. Lai, S. Zhu, X. Luo, M. Zou, and S. Huang, "Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides," *AIP Adv*, vol. 2, no. 3, p. 032146, Aug. 2012, doi: 10.1063/1.4747817.
- [63] "Theory of Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy." https://www.chem.ucla.edu/~bacher/UV-vis/uv_vis_tetracyclone.html.html
- [64] "ortho-xylene meta-xylene p ara-xylene."
- [65] ". . ."
- [66] J. C. , V. L. A. E. , & O. L. C. M. Ramos, "Espectroscopia Raman y sus aplicaciones," *ÓPTICA PURA Y APLICADA*, vol. 46(1), pp. 83–95, 2013.
- [67] T. H. Gfroerer, "Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2006. doi: <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2510>.
- [68] L. J. van der PAUW, "A METHOD OF MEASURING SPECIFIC RESISTIVITY AND HALL EFFECT OF DISCS OF ARBITRARY SHAPE," in *Semiconductor Devices: Pioneering Papers*, WORLD SCIENTIFIC, 1991, pp. 174–182. doi: doi:10.1142/9789814503464_0017.
- [69] F. M. SMITS, "Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe," in *Semiconductor Devices: Pioneering Papers*, WORLD SCIENTIFIC, 1991, pp. 183–190. doi: doi:10.1142/9789814503464_0018.
- [70] B. Cappella and G. Dietler, "Force-distance curves by atomic force microscopy," *Surf Sci Rep*, vol. 34, no. 1, pp. 1–104, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00003-5).
- [71] A. I. Peña Maldonado, "Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)." http://www.linanipicyt.mx/Microscopio_de_Fuerza_Atomatica.html (accessed Apr. 16, 2023).
- [72] V. Resta, "Propiedades morfológicas y ópticas de nanopartículas de oro producidas o procesadas mediante técnicas láser," 2007.
- [73] W. S. Jr. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J Am Chem Soc*, vol. 80, no. 6, p. 1339, Mar. 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [74] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide,"

Chem Soc Rev, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010, doi: 10.1039/B917103G.

- [75] D. C. Marcano *et al.*, "Improved Synthesis of Graphene Oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, Aug. 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [76] D. Zhang, B. Gökce, and S. Barcikowski, "Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications," *Chem Rev*, vol. 117, no. 5, pp. 3990–4103, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00468.
- [77] S. Uran, A. Alhani, and C. Silva, "Study of ultraviolet-visible light absorbance of exfoliated graphite forms," *AIP Adv*, vol. 7, no. 3, p. 035323, Mar. 2017, doi: 10.1063/1.4979607.
- [78] S. K. Pal, "Versatile photoluminescence from graphene and its derivatives," *Carbon N Y*, vol. 88, pp. 86–112, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.035>.
- [79] V. Abdelsayed, S. Moussa, H. M. Hassan, H. S. Aluri, M. M. Collinson, and M. S. El-Shall, "Photothermal Deoxygenation of Graphite Oxide with Laser Excitation in Solution and Graphene-Aided Increase in Water Temperature," *J Phys Chem Lett*, vol. 1, no. 19, pp. 2804–2809, Oct. 2010, doi: 10.1021/jz1011143.
- [80] H.-W. Chang, Y.-C. Tsai, C.-W. Cheng, C.-Y. Lin, and P.-H. Wu, "Reduction of graphene oxide in aqueous solution by femtosecond laser and its effect on electroanalysis," *Electrochem Commun*, vol. 23, pp. 37–40, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.07.002>.
- [81] S. Yang, H. Zeng, H. Zhao, H. Zhang, and W. Cai, "Luminescent hollow carbon shells and fullerene-like carbon spheres produced by laser ablation with toluene," *J Mater Chem*, vol. 21, no. 12, pp. 4432–4436, 2011, doi: 10.1039/C0JM03475D.
- [82] T. N. Lin, K. H. Chih, C. T. Yuan, J. L. Shen, C. A. J. Lin, and W. R. Liu, "Laser-ablation production of graphene oxide nanostructures: from ribbons to quantum dots," *Nanoscale*, vol. 7, no. 6, pp. 2708–2715, 2015, doi: 10.1039/C4NR05737F.
- [83] D. YOON and HyeonsikCHEONG*, "Raman Spectroscopic Study of Graphene," *The origin of New Physics: Sae Mulli*, vol. 60, no. 3, pp. 261–272, Mar. 2010, doi: 10.3938/NPSM.60.261.
- [84] B. Ma, R. D. Rodriguez, A. Ruban, S. Pavlov, and E. Sheremet, "The correlation between electrical conductivity and second-order Raman modes of laser-reduced graphene oxide," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 19, pp. 10125–10134, 2019,

doi: 10.1039/C9CP00093C.

- [85] H. Wang, J. T. Robinson, X. Li, and H. Dai, "Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets," *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 29, pp. 9910–9911, Jul. 2009, doi: 10.1021/ja904251p.
- [86] E. Song, D. Cheng, Y. Song, M. Jiang, J. Yu, and Y. Wang, "A graphene oxide-based FRET sensor for rapid and sensitive detection of matrix metalloproteinase 2 in human serum sample," *Biosens Bioelectron*, vol. 47, pp. 445–450, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.03.030>.
- [87] "Polymer_Data_Handbook".